
Análise superficial em AFM de filmes finos com gradiente de composição em profundidade obtidos por codeposição catódica

Sara Veríssimo Garcia dos Santos

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física.

Orientador: Professor Doutor Yuri Fonseca Nunes
Co-Orientadora: Doutora Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau

Lisboa
2009

Agradecimentos

Ao Professor Yuri Nunes fica o meu agradecimento pela dedicação e tempo disponibilizado na realização de todas as etapas deste trabalho. Mais que um professor, demonstrou-se um amigo que sempre esteve presente e tornou interessantes todas as tarefas, mesmo as mais difíceis e demoradas.

Agradeço ainda à doutora Susana Sérgio pela colaboração neste trabalho e por sempre se mostrar disponível para me ajudar.

A todos que se cruzaram no meu caminho e me fizeram ser quem sou, nomeadamente família e professores que me fizeram descobrir o gosto pela Física, agradeço a conclusão deste trabalho que me ajudou a aprofundar um pouco os conhecimentos nesta área que se revelou tão interessante para mim.

Nota Prévia

O plano de trabalhos inicialmente apresentado continha a caracterização por AFM (Microscopia de Forças Atómicas, do inglês *Atomic Force Microscope*), de superfícies de alvos catódicos, após a sua erosão em descarga magnetirão. Pretendia-se, assim, tentar correlacionar os parâmetros da descarga magnetirão responsáveis pela erosão do alvo com a morfologia superficial observada dos mesmos.

Os alvos catódicos utilizados foram de Cu (99,99%), por apresentarem melhor taxa de deposição a baixas potências relativamente aos outros metais disponíveis no laboratório (Al, Ti, Mg ou Ni). Estes alvos foram montados num cátodo magnetirão planar e circular com 63,5 mm de diâmetro e submetidos a descargas magnetirão sob diferentes configurações de campos magnéticos, diferentes energias de pulverização (tensão aplicada) e por períodos de tempo necessários para se obterem perfis de erosão bem definidos. Inicialmente foram produzidos 5 perfis de erosão, *alvos catódicos*, à mesma pressão de descarga e durante os mesmos tempos de erosão, variando-se apenas o campo magnético e a potência da descarga. Esta fase levou cerca de 4 meses até estar concluída, devido à necessidade de algumas alterações e actualizações no sistema utilizado e ao facto de a substituição de cada alvo envolver a desmontagem do cátodo magnetirão. Estes alvos foram posteriormente cortados para serem analisados em AFM, em diferentes pontos do perfil de erosão.

Relativamente às medidas de AFM, na fase inicial de aprendizagem houve um acompanhamento da medição de outras amostras, em paralelo com a obtenção dos alvos catódicos. Uma vez na posse de todos os alvos, procedeu-se à tentativa de os caracterizar, mas tal tarefa mostrou-se difícil de realizar. A textura demasiado rugosa para o *scanner* de 100µm x 100µm (*scanner* com maior amplitude em altura 0,8µm) e a excessiva inclinação da concavidade nas zonas mais pronunciadas do perfil de erosão não permitia ao *scanner* varrer a superfície em condições para se obter uma boa imagem. Estava planeada a aquisição de várias imagens em 5 zonas por alvo, para se poder fazer a correlação das propriedades superficiais entre os alvos e as descargas. Foram despendidas muitas dezenas de horas de tentativas de obtenção de imagens e só se obtiveram algumas imagens em condições aceitáveis e reproduzíveis, o que não foi suficiente para a conclusão do estudo pretendido.

Uma vez que já conhecia o sistema de deposição onde os alvos foram obtidos e a técnica de AFM, em alternativa resolveu-se caracterizar por AFM um conjunto de amostras de filmes finos obtidos no mesmo sistema e com o mesmo sistema de cátodos magnetron.

Estas amostras correspondem a filmes metálicos com gradiente de composição em profundidade que foram obtidos por codeposição catódica simultânea com dois cátodos idênticos e a partir dos metais puros. Esta técnica de produção de filmes finos foi desenvolvida no Cefitec e estes filmes, na sua maioria, já tinham sido caracterizados analiticamente e estruturalmente por outras técnicas, sendo também necessária a sua caracterização por AFM, de forma a verificar se o crescimento dos filmes com gradiente de composição em profundidade obtido influencia a morfologia superficial dos mesmos.

Sumário

O trabalho apresentado nesta tese descreve a caracterização de filmes finos com gradiente de composição em profundidade. Estes filmes foram obtidos por pulverização catódica no Laboratório de Plasmas e Aplicações da Linha 2 / CEFITEC utilizando uma técnica de codeposição com dois cátodos magnetron, que permite controlo em tempo real da taxa de deposição de cada cátodo, optimizada para a obtenção de filmes com gradiente constante de composição em profundidade. Este equipamento foi construído a partir de um sistema de vácuo Balzers BAK550, com a implementação de dois cátodos magnetron, duas fontes independentes, unidades de controlo de entrada de gases e sistema de controlo da descarga e aquisição de dados.

As amostras obtidas e estudadas foram, assim, os sistemas de Alumínio-Titânio (em descargas não reactivas e reactivas com Azoto) e de Alumínio-Cobre. Estes filmes foram caracterizados por várias técnicas, das quais neste trabalho são apresentados os resultados obtidos por microscopia de forças atómicas e a caracterização da sua superfície segundo vários parâmetros topográficos.

O microscópio de forças atómicas utilizado é um AFM Topometrix TMX-2000 pertencente ao CEFITEC. Este tipo de microscópio é constituído por uma sonda sensora (*scanner + tip*), cerâmicas piezoeléctricas para o seu posicionamento, circuitos de realimentação e é ligado a um computador para controlo e aquisição das medidas. Este equipamento utiliza a interacção entre a sonda e a amostra para formar a imagem de uma determinada superfície. A sonda percorre toda a superfície a ser analisada e é deformada conforme a topografia da superfície, movimento este que é monitorizado e decodificado pelo computador que forma a imagem da superfície.

Esta tese possui 5 capítulos. No capítulo 1 é apresentado um estudo resumido dos temas de Física de Plasmas necessários para a compreensão da técnica de pulverização catódica como processo de obtenção dos filmes finos. São abordados os fenómenos de ignição, regimes e arquitectura das descargas luminescentes.

O capítulo 2 apresenta os princípios de funcionamento dos SPM (Microscópios de Varrimento por Sonda, do inglês *Scanning Probe Microscope*) e da técnica de AFM, explorando alguns aspectos deste tipo de microscopia. Aprofunda-se o significado dos modos de operação (contacto, não-contacto e contacto intermitente) e a função de alguns componentes do AFM fundamentais para a compreensão do seu funcionamento.

No capítulo 3 é feita uma descrição do sistema experimental onde foram obtidos os filmes, SIDEBI (Sistema de Deposição de Películas Binárias) com dois cátodos. São descritos os filmes obtidos nesse sistema que são estudados neste trabalho e são explicados e apresentados os parâmetros analisados para a sua caracterização.

No capítulo 4 são feitas as interpretações da caracterização dos filmes. Comparam-se os vários parâmetros obtidos utilizando o *software* SPMLab e obtêm-se relações que demonstram a influência da composição e modo de produção dos filmes nesses mesmos parâmetros.

O capítulo 5 apresenta como conclusões os aspectos que se consideram ser mais importantes em resultado desta tese.

Simbologia e Notações

V	Volt
A	Ampere
mbar	Milibar
Ar	Árgon
Cu	Cobre
Al	Alumínio
Ti	Titânio
Si	Silício
Mg	Magnésio
Ni	Níquel
mm	Milímetro
μm	Micrómetro
eV	Electrão-Volt
Zr	Zircónio
W	Watt
N	Azoto ou Newton
kHz	Kilohertz
Pb	Chumbo
O	Oxigénio
m	Metro
nN	Nanonewton
s	Segundo
MHz	Megahertz
kW	Kilowatt
cm	Centímetro
nm	Nanómetro
°C	Grau centígrado
R _a	Rugosidade média
h(x)	Distância da superfície à linha média
L	Comprimento de amostragem
Å	Angstrom

Acrónimos

DC	Corrente contínua
CEFITEC	Centro de Física e Investigação Tecnológica
AFM	Microscopia de Forças Atómicas
SPM	Microscopia de Varrimento por Sonda
SIDEBI	Sistema de Deposição de Películas Binárias
PVD	Deposição Física a partir da fase vapor
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
STM	Microscopia de Varrimento de Efeito de Túnel
SNOM	Microscopia de Varrimento de Campo Próximo
NC-AFM	Microscopia de Forças Atómicas em Modo de Não-Contacto
IC-AFM	Microscopia de Forças Atómicas em Modo de Contacto Intermitente
PZT	Piezoeléctrico de titano-zirconato de chumbo
PSPD	Fotodetector Sensível a Posição
PID	Proporcional Integral Diferencial
RMS	Desvio Médio Quadrático
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>

Índice de Matérias

Agradecimentos.....	2
Nota Prévia	3
Sumário.....	5
Simbologia e Notações.....	7
Acrónimos.....	8
Índice de Matérias	9
Índice de Figuras	11
Índice de Tabelas	13
1. Descargas Luminescentes Anómalas	14
1.1. Plasmas.....	14
1.1.1. Ignição da descarga.....	15
1.1.2. Regimes da descarga	15
1.1.3. Arquitectura da descarga.....	18
1.2. Pulverização catódica	21
1.2.1. Pulverização catódica assistida por magnetron.....	21
1.2.2. Filmes finos por pulverização catódica.....	24
1.2.3. Filmes finos por pulverização catódica com gradiente de composição em profundidade	25
2. Microscopia de Forças Atómicas	27
2.1. Técnicas SPM e AFM	27
2.1.1. Princípios de funcionamento do AFM	29
2.1.2. AFM em modo de contacto	31
2.1.3. AFM em modo de não-contacto	32
2.1.4. AFM em modo de contacto intermitente.....	33
2.2. Componentes do AFM.....	34
2.2.1. Cerâmicas piezoeléctricas.....	34
2.2.2. Viga	36
2.2.3. Fotodetector	39
2.2.4. Circuitos de realimentação.....	40

3. Obtenção e caracterização dos filmes por AFM.....	42
3.1. Obtenção dos filmes finos	42
3.1.1. Sistema.....	42
3.1.2. Co-deposição com dois cátodos	45
3.1.3. Filmes obtidos	47
3.2. Caracterização da superfície dos filmes finos por AFM	51
3.2.1. AFM utilizado – Topometrix e SPMLab.....	52
3.2.3. Análise de Área.....	55
3.2.4. Análise de Grão.....	60
3.2.5. Perfil superficial.....	64
4. Resultados da caracterização dos filmes por AFM.....	66
5. Conclusões.....	70
Bibliografia	71

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Esquema de recipiente com gás sujeito a uma tensão.....	15
Figura 1.2 – Esquema de formação de um plasma.	16
Figura 1.3 – Processos de excitação e desexcitação de um átomo.	17
Figura 1.4 – Curva da tensão em função da corrente para diferentes regimes de descarga. [2]	18
Figura 1.5 – Gráficos de densidade de iões, de electrões e potencial em função da distância entre os eléctrodos num plasma. [1]	19
Figura 1.6 – Representação da arquitectura de uma descarga. [1]	20
Figura 1.7 – Pulverização catódica.	21
Figura 1.8 – Diagrama esquemático dos principais processos de ionização e excitação numa descarga em Árgon com alvo de Cobre. [3]	22
Figura 1.9 – Movimento de um electrão nos campos eléctrico e magnético.....	24
Figura 1.10 – Produção de filmes finos por pulverização catódica.	24
Figura 2.1 – Esquema geral de um SPM. Adaptado da referência [11].....	28
Figura 2.2 – Esquema básico do AFM.	29
Figura 2.3 – Deflexão da viga operando em não-contacto e contacto.	30
Figura 2.4 – Mapa de forças entre amostra e ponta em função da distância (modos de trabalho do AFM). [9]	30
Figura 2.5 – Imagens AFM de uma superfície com uma gota de água.....	33
Figura 2.6 – Efeito da aplicação de tensão em material piezoeléctrico. [10].....	34
Figura 2.7 – Tubo piezoeléctrico. [11]	35
Figura 2.8 – Ilustração do varrimento efectuado pelo AFM.....	35
Figura 2.9 – Imagem SEM de uma viga de AFM. [11].....	37
Figura 2.10 – Viga em forma de V, com representação do comprimento (l), largura (w) e espessura (t). [11]	37
Figura 2.11 – Deflexão da viga: aproximação e afastamento entre a ponta e a amostra. [9].....	38
Figura 2.12 – Diagrama de funcionamento do AFM.	39
Figura 3.1 – Fotografia do sistema SIDEBI na configuração para codeposição. [3].....	43

Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema:	
vistas frontal e lateral com as dimensões do sistema (cotas em mm). [3]	43
Figura 3.3 – Esquema de vácuo do sistema. [3]	44
Figura 3.4 – Desenho em corte do cátodo (cotas em mm). [3]	45
Figura 3.5 – Aspecto de um alvo de cobre resultante de	
pulverização catódica com cátodo planar cilíndrico.	46
Figura 3.6 – Esquema da montagem dos dois cátodos (medidas em mm). [3]	47
Figura 3.7 – Gráfico da composição em profundidade	
estimada na codeposição do filme 01TiAl. [3]	50
Figura 3.8 – Gráfico da composição em profundidade	
estimada na codeposição do filme 09CuAl. [3]	50
Figura 3.9 – Imagens de topografia do filme 01TiAl depositado sobre vidro.	51
Figura 3.10 – Esquema e fotografia da cabeça de medida do	
AFM Explorer TMX2000 Topometrix. [13]	53
Figura 3.11 – Fotografia do AFM composto por um computador	
(à esquerda), a unidade electrónica (ao centro) e a cabeça de medida (à direita).	54
Figura 3.12 – Resultado de uma medição de rugosidade.	56
Figura 3.13 – Conceito da linha média.	56
Figura 3.14 – Variáveis utilizadas no cálculo de R_a :	
$h(x)$ e L (tomando como x a direcção geral do perfil).	57
Figura 3.15 – Representação esquemática da rugosidade média, R_a .	57
Figura 3.16 – Análise de área do ficheiro 04_tial_v_01.	58
Figura 3.17 – Definição de grão.	60
Figura 3.18 – Apresentação do estudo de grão do	
ficheiro 02_alti_si_rec_05 antes e depois da realização da análise.	61
Figura 3.19 – Perfil da superfície 01_tial_si_rec_09 segundo três linhas:	
horizontal, vertical e variável.	64
Figura 3.20 – Perfil da imagem 13_tialn_si_03 com informação para três linhas escolhidas.	65
Figura 3.21 – Análise de picos e buracos e perfil de uma linha.	65

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Comparação entre os diversos métodos de microscopia. Adaptado da referência [13].....	27
Tabela 3.1 – Filmes estudados.	48
Tabela 3.2 – Resultados das medidas da análise de área.	59
Tabela 3.3 – Resultados das medidas da análise de grão.....	63
Tabela 4.1 – Resultados das medidas da análise de área e de grão para as imagens de 2.200nmx2.220nm.....	67
Tabela 4.2 – Variação dos parâmetros estudados com a alteração do substrato de vidro para Silício.	67
Tabela 4.3 - Variação dos parâmetros estudados com a alteração do substrato de vidro para Alumínio.	68
Tabela 4.4 - Variação dos parâmetros estudados com a alteração da ordem de deposição do metal e com a introdução de Azoto no filme.	68

1. Descargas Luminescentes Anómalas

Este capítulo é uma introdução às descargas luminescentes anómalas. São apresentados alguns conceitos fundamentais da física de plasmas e da pulverização catódica, além da sua utilização na obtenção de filmes finos.

Descreve-se ainda a técnica de obtenção de filmes finos com gradiente de composição em profundidade através de co-deposição com dois cátodos, principal objecto de estudo deste trabalho.

1.1. Plasmas

O plasma é definido como um gás *quasi* neutro de partículas carregadas e partículas neutras que apresentam um comportamento colectivo e interagem entre si devido às forças coulombianas. Cada partícula tem um movimento governado pelo campo eléctrico local, ao mesmo tempo que é uma fonte de campo eléctrico. [3] [6]

Devido às suas propriedades, o plasma é também considerado o 4.º estado da matéria conforme a sequência em ordem crescente de estado energético: sólido, líquido, gasoso, plasma. Sabe-se que a matéria do universo está quase totalmente sob a forma de plasma (aproximadamente 99%). Na superfície da Terra, as manifestações naturais de plasmas são os trovões, as auroras boreais e os fogos de Santelmo. [1][3]

Os plasmas têm diversas aplicações e são muito úteis nas mais variadas áreas: modificação de superfícies (deposição, corrosão, nitretação, etc.); transformação do momento, isto é, utilização do plasma como propulsor de foguete; transformação de energia como, por exemplo, na criação de luz em lâmpadas; tratamento de polímeros utilizados em produtos biomédicos (próteses, lentes de contacto, etc.); tratamento de recipientes e objectos (esterilização de instrumentos hospitalares, etc.) e outras.

Em seguida, descrevem-se os processos que desencadeiam a ignição da descarga e permitem a sua auto-sustentação, assim como as suas diferentes fases e arquitectura.

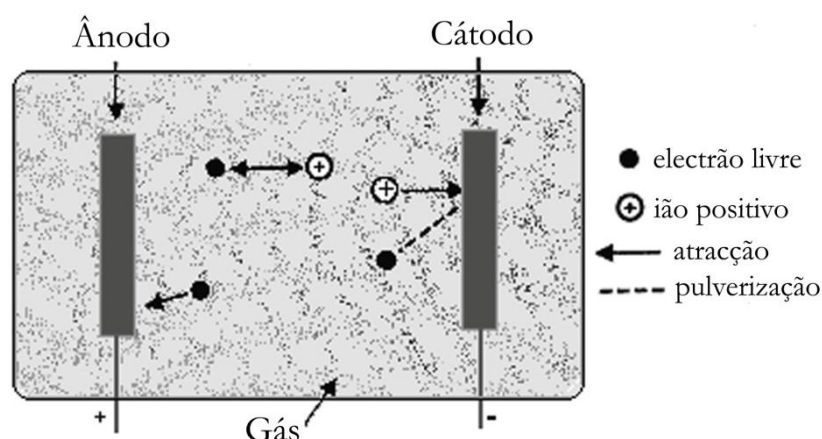


Figura 1.2 – Esquema de formação de um plasma.

Com o aumento gradual da tensão, os electrões primários têm energia suficiente para ionizar os átomos do gás, como se pode observar na Figura 1.2. Os iões resultantes vão colidir com o cátodo, o que provoca a emissão de electrões de segunda geração (electrões secundários), os quais contribuem para ionizar cada vez mais o gás.

Este processo de avalanche dá início a um regime denominado descarga de Townsend, descarga escura (ver figura 1.4), cuja tensão é limitada pela impedância da fonte que lhe fornece energia. Esta descarga não é auto-mantida já que necessita de agentes externos para a produção dos electrões necessários para a continuação da descarga; se estes deixarem de existir, a descarga termina também. Neste regime, o principal processo de criação de carga é a ionização. Os processos de perda de carga mais significativos são a neutralização por recombinação (3 corpos, electrão-ião com as paredes da câmara e com dímeros) e a neutralização iónica (por emissão Auger no alvo). [1] [3]

Numa fase inicial, onde a diferença de potencial é pequena, o gás tem comportamento óhmico, já que a curva característica é linear. Logo de seguida, a curva tem um patamar quando atinge a tensão de disrupção, na qual o número de electrões gerados por emissão secundária é suficiente para produzir iões para regenerar mais electrões que os de primeira geração, isto é, os processos de perda de carga são equilibrados pelos de criação de carga sem recorrer a processos externos, sendo a energia também compensada. A descarga torna-se autónoma e a corrente aumenta bruscamente várias ordens de grandeza. A tensão de disrupção depende da pressão, da natureza do gás e da separação entre os eléctrodos.

Após uma zona de transição em que a corrente se mantém mais ou menos constante com uma diminuição da tensão, descarga de Corona, entra-se no regime luminescente normal (ver Figura 1.4), que se caracteriza por ter regiões que se alternam espacialmente, uma clara seguida por uma escura.

As colisões dos electrões com a câmara de vácuo e com o ânodo provocam o aquecimento destes, sendo a energia térmica perdida reposta pelo campo eléctrico aplicado devido à consequente aceleração dos electrões.

A luminosidade observada na descarga deve-se ao retorno dos electrões aos níveis originais de energia e a consequente emissão de fotões nas espécies onde esses processos acontecem.

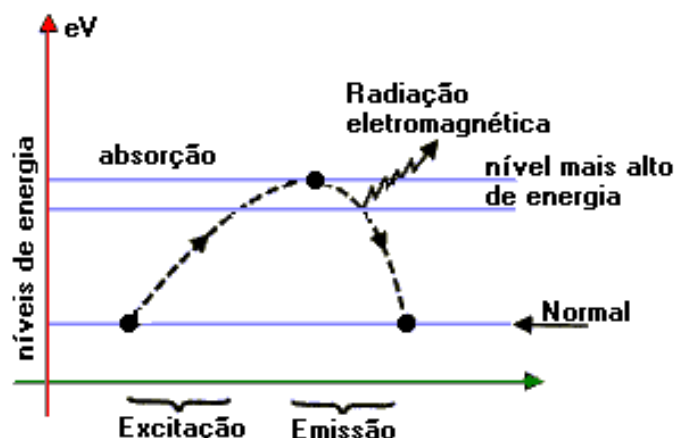


Figura 1.3 – Processos de excitação e desexcitação de um átomo.

A Figura 1.3 demonstra esquematicamente o processo de excitação e desexcitação dos átomos do gás. A radiação electromagnética emitida na desexcitação espalha-se pelo espectro ocupando diversas bandas estreitas. As suas características devem-se principalmente ao tipo de gás e à pressão no recipiente, mas também a outros factores secundários como a temperatura e o campo magnético. Pela mesma razão, a descarga de Townsend é pouco luminosa, já que a densidade de átomos excitados ainda é pequena. [1]

Durante o regime luminescente normal, o bombardeamento iónico e, consequentemente, a luminosidade, são mais concentrados nas arestas do cátodo ou em quaisquer irregularidades da superfície.

Com o aumentar da potência, o bombardeamento iónico também aumenta até cobrir toda a superfície do alvo catódico com uma densidade de corrente quase uniforme. A partir deste ponto, um aumento de potência traduz-se num aumento de tensão e da densidade de corrente na descarga, surgindo a descarga luminescente anómala (ver Figura 1.4).

Analogamente ao que acontece na passagem da descarga de Townsend para a luminescente normal (na tensão de ruptura), também na passagem da descarga luminescente anómala para o regime seguinte, um novo mecanismo de criação de portadores de carga se torna importante e predomina sobre os restantes: a emissão termiónica de electrões. Esta ocorre devido

ao aumento de temperatura do alvo catódico, seja ele por falta de arrefecimento ou por qualquer razão ocasional. Isto provoca uma nova avalanche, em que a tensão apenas é limitada pela impedância da fonte de alimentação. Entra-se assim na descarga em arco (ver Figura 1.4), na qual o plasma se mantém a baixas tensões e altas correntes. [2]

A Figura 1.4 mostra o gráfico da tensão em função da corrente, no qual é possível identificar os vários regimes da descarga.

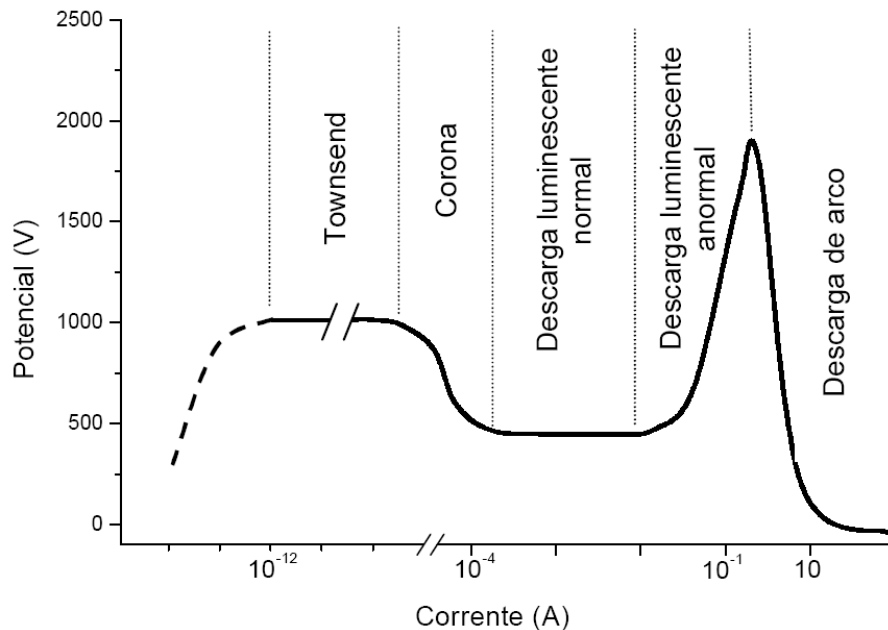


Figura 1.4 – Curva da tensão em função da corrente para diferentes regimes de descarga. [2]

O plasma, esta substância que se forma no interior do recipiente a baixa pressão, é electricamente neutro pois o número de electrões é igual ao número de iões. No entanto, é óptimo condutor eléctrico devido à grande quantidade de electrões livres, além de ser condutor térmico e ter a capacidade de emitir ondas electromagnéticas. É, na verdade, um gás ionizado: uma mistura de partículas envolvidas numa variedade de fenómenos, o que lhe confere as suas características tão especiais.

1.1.3. Arquitectura da descarga

Numa descarga luminescente é possível distinguir várias regiões com determinadas características. O potencial eléctrico, a densidade de iões e a densidade de electrões têm comportamentos típicos ao longo da descarga, representados na Figura 1.5. [1]

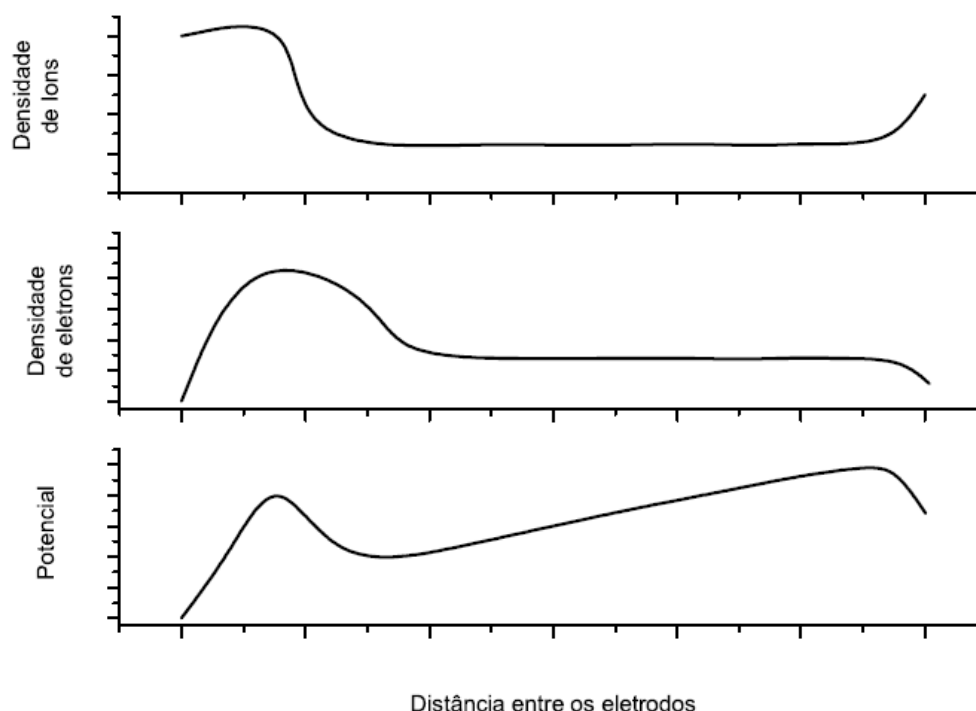


Figura 1.5 – Gráficos de densidade de iões, de electrões e potencial em função da distância entre os eléctrodos num plasma. [1]

Na Figura 1.6 é possível observar que, entre dois eléctrodos, a descarga em regime estacionário se divide em zonas caracterizadas pela dominância de determinados processos:

- **Espaço Escuro de Aston:** localiza-se imediatamente a seguir ao cátodo e tem um campo eléctrico com alta intensidade. É uma zona escura devido à baixa densidade de partículas e é nela que os electrões são acelerados para entrar na descarga.
- **Luminosidade do Cátodo:** a alta densidade de iões desta região faz com que colidam com o cátodo, provocando a emissão de electrões secundários. O comprimento desta região depende do tipo e pressão do gás.
- **Espaço Escuro do Cátodo:** esta região tem um campo eléctrico moderado relativamente ao espaço escuro de Aston e tem uma alta densidade de iões. É nesta zona que os electrões provenientes do cátodo são mais acelerados pelo campo eléctrico, tendo por isso o maior gradiente do potencial eléctrico na descarga.
- **Luminosidade Negativa:** nesta zona o campo é relativamente baixo e há a desaceleração dos electrões. É a mais brilhante da descarga devido aos processos de excitação e ionização dos átomos metálicos pulverizados.

- **Espaço Escuro de Faraday:** neste espaço, devido às colisões com os iões, a energia dos electrões é baixa. A recombinação destes com os iões faz com que a sua densidade diminua e com que o campo eléctrico seja relativamente pequeno.
- **Luminosidade Positiva:** nesta região a densidade de carga é praticamente neutra, o campo eléctrico é fraco e a temperatura dos electrões é baixa (alguns eV). Foi nestas características que Irving Langmuir se baseou quando definiu o plasma. Esta região é longa e uniforme.
- **Espaço Escuro do Ânodo:** este espaço tem carga negativa devido aos electrões que atravessam a luminosidade positiva. Possui um campo eléctrico mais elevado do que a coluna positiva.
- **Luminosidade do Ânodo:** esta é uma zona brilhante que se localiza na extremidade do ânodo e é ligeiramente mais intensa do que a coluna positiva. Por vezes, esta zona não está presente na descarga.

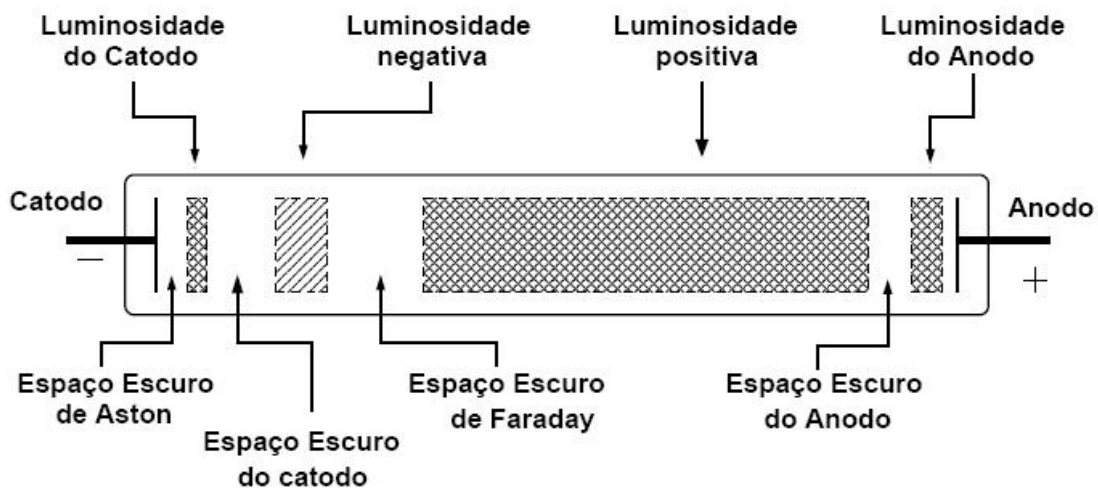


Figura 1.6 – Representação da arquitectura de uma descarga. [1]

É no espaço escuro catódico e na zona de luminescência negativa que ocorrem maioritariamente os processos de criação e perda de carga essenciais para a manutenção do plasma. A frequência com que estes processos ocorrem depende das distribuições de energia dos electrões no plasma, das propriedades específicas do alvo catódico e das secções eficazes de excitação e ionização.

1.2. Pulverização catódica

Como já foi referido, numa descarga luminescente anómala a baixas pressões é possível acelerar iões no sentido do cátodo e electrões no sentido do ânodo, devido ao efeito do campo eléctrico aplicado.

No seu trajecto, os electrões presentes na câmara podem colidir com os átomos do gás, ionizando-os positivamente. Os iões resultantes, ao colidirem em seguida com o cátodo, ejectam átomos do alvo em todas as direcções, devido à transferência de momento linear, como ilustrado na Figura 1.7. Este fenómeno denomina-se pulverização catódica. [7]

Em seguida, descrevem-se os principais fundamentos da pulverização catódica assistida por magnetrão e a sua aplicação na obtenção de filmes finos.

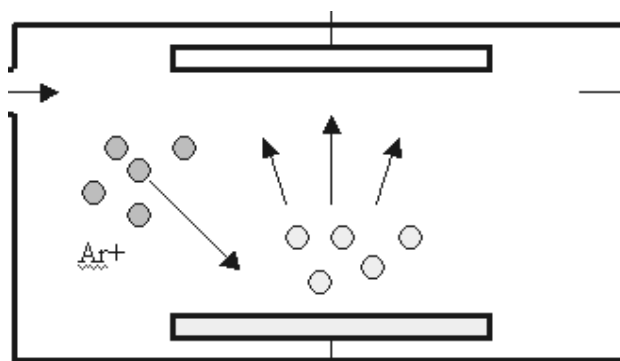


Figura 1.7 – Pulverização catódica.

1.2.1. Pulverização catódica assistida por magnetrão

Este processo de deposição física a partir da fase vapor (PVD), a pulverização catódica, tem como princípio físico a troca de momento linear (e, consequentemente, de energia mecânica) entre os iões do gás e os átomos constituintes do material do alvo. [8]

É possível observar na Figura 1.8 vários exemplos de troca de momento linear que ocorrem numa descarga que utiliza um alvo de Cobre e o Árgon como gás de trabalho. As colisões inelásticas de electrões livres com Árgon provocam a excitação ou ionização deste. Os iões de Árgon resultantes colidem com o alvo provocando a emissão de átomos de Cobre e/ou electrões secundários. Em fase gasosa, as colisões de electrões e Árgon excitado ou ionizado com átomos de Cobre provocam a sua excitação e/ou ionização. Os iões de Cobre são atraídos para o alvo, como os de Árgon, e colaboram também na emissão de átomos de Cobre (pulverização) e/ou electrões secundários do alvo.

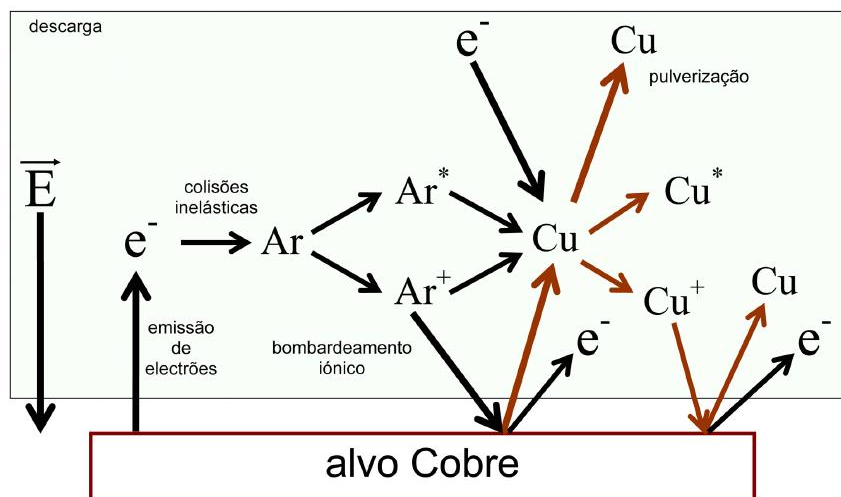


Figura 1.8 – Diagrama esquemático dos principais processos de ionização e excitação numa descarga em Árgon com alvo de Cobre. [3]

Como gás de trabalho, empregam-se usualmente gases inertes, sendo que o mais utilizado é o Árgon. Isto deve-se ao facto de que este possui uma grande compatibilidade de massa relativamente aos materiais empregues nos revestimentos: Ti, Zr, Si, Al, W, Cu, etc., permitindo otimizar o rendimento de pulverização.

O processo de pulverização catódica tem três regimes distintos: pulverização perto do limiar (*near threshold*), cascata linear de colisões e cascata não linear (*spike*). [3]

O primeiro regime é preferencial em iões leves e baixas energias de incidência perto do limiar de pulverização. Neste regime os átomos envolvidos e pulverizados, devido às baixas energias, são apenas átomos à superfície do alvo.

Na cascata linear de colisões, as energias envolvidas são mais elevadas e o ião penetra no sólido e, como o nome do regime indica, provoca uma cascata de colisões ficando por fim dentro do sólido. Neste processo a superfície do alvo não exerce uma grande influência no desenvolvimento da cascata de colisões no interior do sólido. No entanto, para que um átomo da superfície seja pulverizado, tem de vencer uma barreira de potencial característica do material do alvo.

A cascata não linear ocorre para energias elevadas e para o bombardeamento com iões pesados.

A técnica de pulverização por bombardeamento iónico falha quando o alvo a ser pulverizado é um dielétrico. De facto, quando o campo eléctrico estabelecido no interior da câmara é estacionário só é possível realizar a pulverização de materiais electricamente bons condutores, pois se assim não fosse ocorreria uma acumulação de cargas no alvo (cresceria o

potencial na superfície do material) conduzindo a curto prazo a um potencial nulo que impediria a continuação do processo de pulverização. [8]

O rendimento de pulverização é dado pelo número de átomos arrancados da superfície do alvo por ião incidente e é um dos parâmetros mais importantes para caracterizar o processo de pulverização. Depende de diversos factores: o material a bombardear, a sua estrutura e composição, as características do ião incidente, a geometria experimental dentro da câmara de deposição, etc. Contudo, deve referir-se que existe um limiar mínimo de energia dos iões incidentes, abaixo do qual não há arranque de material do alvo. Verifica-se que, com o incremento da energia dos iões, a taxa de pulverização aumenta de uma forma aproximadamente linear até atingir um máximo, a partir do qual decresce lentamente. Isto demonstra que o livre percurso médio das espécies existentes no plasma tem uma função importante.

Um dos problemas da técnica de pulverização catódica é obter um equilíbrio entre a pressão dentro da câmara e a pressão do gás de trabalho. A pressão dentro da câmara deve ser bastante baixa (da ordem dos 10^{-3} mbar) para minimizar as colisões dos átomos arrancados do cátodo com partículas do plasma. Por outro lado, a pressão do gás de trabalho deve ser suficientemente alta para permitir o bombardeamento iónico necessário à manutenção do plasma. A técnica de pulverização catódica assistida por magnetrão minimiza o problema, porque conduz a uma ionização mais eficiente a baixas pressões do gás. Com este método é possível diminuir a tensão de ruptura e obter-se correntes mais altas utilizando tensões com valores mais baixos.

Desde a aplicação da pulverização catódica como processo de deposição de filmes (1877), os equipamentos utilizados sofreram diversas modificações, mas a mais significativa foi a implementação de campos magnéticos. Numa descarga magnetrão aplica-se um campo magnético através de um ímã como o representado na Figura 1.9. [3] [5]

A configuração do cátodo planar cilíndrico é das mais utilizadas nesta técnica. Combina um campo eléctrico de sentido perpendicular à superfície do alvo com um campo magnético semi-toroidal de eixo perpendicular à superfície do alvo. Isto faz com que o movimento dos electrões seja cicloidal e helicoidal com velocidades de deriva paralelas à superfície do alvo catódico.

Além do aumento do percurso dos electrões, o plasma fica confinado às proximidades do cátodo, o que aumenta a probabilidade de colisão com as moléculas do gás residual. Assim é possível melhorar a eficiência de ionização dos electrões e do grau de ionização do plasma, reduzir significativamente as tensões e pressões de trabalho e obter um incremento na taxa de deposição.

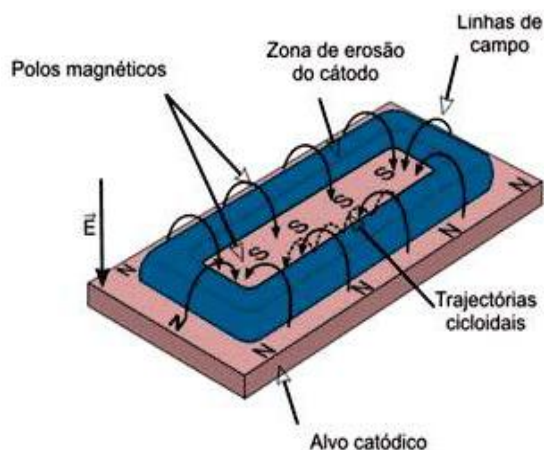


Figura 1.9 – Movimento de um electrão nos campos eléctrico e magnético.

1.2.2. Filmes finos por pulverização catódica

Na técnica da pulverização catódica, os átomos ejetados do alvo numa descarga luminescente anómala espalham-se em todas as direcções e vão depositar-se aleatoriamente em quaisquer superfícies que encontram próximas. [7] [8]

É possível, assim, obter em substrato um filme constituído pelo material do alvo utilizado que é colocado no cátodo, como se pode observar na Figura 1.10.

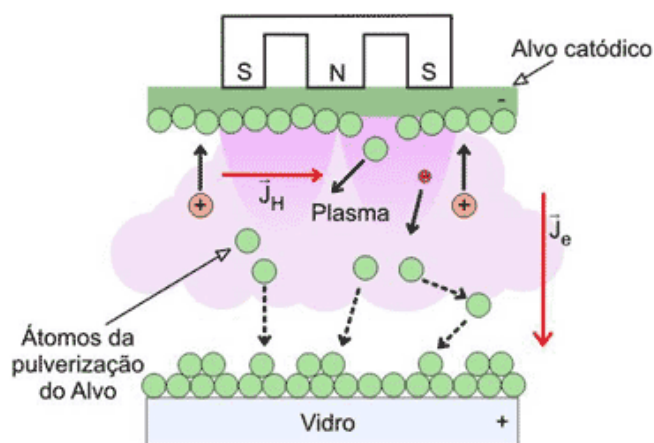


Figura 1.10 – Produção de filmes finos por pulverização catódica.

Actualmente são produzidos filmes finos dos mais variados materiais através das técnicas de PVD, sendo a pulverização catódica uma das técnicas mais versáteis, dado que é facilitada a passagem do trabalho laboratorial para o industrial.

Na obtenção de filmes finos, a pulverização catódica tem inúmeras vantagens: síntese de materiais de elevada pureza (pressões de trabalho muito baixas); produção de filmes com boa adesão do revestimento ao substrato devido à possibilidade de se “limpar” pulverizando (*etching*) e de pré-aquecer os substratos através de bombardeamento iónico e neutro da superfície do substrato; uniformização das espessuras dos revestimentos através do deslocamento das amostras; morfologia superficial do revestimento reproduz a do substrato sem necessidade de polimento; controle de estrutura do revestimento; não utilização de soluções ou produtos tóxicos; temperaturas de deposição relativamente baixas; etc.

Existe ainda a grande vantagem de ser possível determinar os parâmetros de entrada durante a deposição de modo a controlar os resultados obtidos, isto é, as características dos filmes obtidos. Estes parâmetros são, por exemplo, a pressão inicial e a de trabalho, as espécies químicas envolvidas (quer sejam de trabalho, quer sejam de reacção) e os respectivos fluxos, a temperatura do substrato, as potências e tensões/correntes de alimentação e polarização do substrato, etc.

1.2.3. Filmes finos por pulverização catódica com gradiente de composição em profundidade

Conjugando a técnica de deposição de filmes finos por pulverização com dois cátodos, é possível formar filmes constituídos por dois metais. Coloca-se, portanto, um alvo de um metal diferente em cada cátodo e faz-se uma descarga em que os dois participam, sendo necessário aplicar-se diferença de potencial em ambos os cátodos. [5]

A potência é alterada em intervalos de tempo comuns aos dois, mas cada um tem variações de potência constantes e independentes. No início da descarga, apenas se fornece tensão a um cátodo. Segundo determinados intervalos de tempo, a sua tensão vai diminuindo e a do outro cátodo vai aumentando, até que no final só este participa na descarga. As rampas de potências aplicadas controlam as taxas de deposição dos materiais dos alvos. [3]

Um dos sistemas explorados foi o de Alumínio-Titânio. O Alumínio e o Titânio (e respectivas ligas) são materiais estruturais e ambos têm menor densidade que o aço, mas conseguem ter elevada resistência, sendo bons materiais de substituição para este. No entanto, o Titânio apresenta uma razão resistência/densidade e uma temperatura de fusão semelhantes às do Aço e superiores às do Alumínio, sendo indicado para aplicações a elevadas temperaturas. Devido a estas características de baixa densidade com elevada resistência, as indústrias automóvel e aeronáutica aumentaram a sua utilização no tratamento de superfícies para otimizar as propriedades mecânicas, tribológicas e anticorrosivas. Também os filmes constituídos por ambos

os metais têm propriedades anticorrosivas. Uma aplicação muito importante é a substituição do Cádmio como anticorrosivo, pois é tóxico e também é obtido por processos que originam resíduos tóxicos.

Outra possibilidade explorada neste trabalho foi a introdução de Azoto na descarga, produzindo nitretação dos filmes com Alumínio e Titânio. Os nitretos de Alumínio são muito bons isolantes, têm elevada condutividade térmica, comportamento anticorrosivo e baixa reactividade química. São muito utilizados em electrónica, mas também como revestimentos multifuncionais. Os nitretos de Titânio apresentam alta dureza, estabilidade química e propriedades anticorrosivas, funcionando como revestimentos protectores. [2]

Associando todas estas propriedades, descobriu-se que o revestimento com filmes contendo Alumínio e Titânio, obtidos por pulverização catódica em magnetrão em presença de Azoto (descarga reactiva), melhora significativamente as propriedades electroquímicas e a biocompatibilidade das superfícies. Assim, estes filmes com gradiente de composição de (Al, Ti, N) em profundidade podem apresentar boa resistência, adesão e inércia química.

Também os filmes de Alumínio e Cobre obtidos por co-deposição podem ter diversas aplicações. Estes filmes apresentam boas propriedades eléctricas e mecânicas, mas ambas podem ser significativamente alteradas com pequenas variações na estequiometria entre o Alumínio e o Cobre.

2. Microscopia de Forças Atómicas

Neste capítulo são introduzidos os conceitos das técnicas SPM e é aprofundada a Microscopia de Forças Atómicas, AFM. Além de serem abordados os modos de operação do AFM, são ainda explicadas as funções dos seus componentes principais.

2.1. Técnicas SPM e AFM

Actualmente, existem diversas técnicas para ampliar com pormenor os detalhes de uma superfície. Historicamente, os primeiros instrumentos que surgiram para esta finalidade foram as lentes de ampliação e os microscópios ópticos no século XVIII. No século XX, apareceram novos métodos baseados na construção de imagem utilizando electrões e iões.

A tabela 2.1 compara diversas técnicas em termos de ampliação, do ambiente em que são efectuadas, tipo de imagem e se são destrutivas ou não. As primeiras quatro técnicas assentam na focagem de partículas como fotões, electrões e iões para a obtenção de uma imagem. Os instrumentos ópticos são limitados pelo comprimento de onda da luz visível e ampliam amostras até 0,5 μm . O microscópio electrónico de varrimento (SEM) pode ampliar até à ordem de grandeza do nanómetro, mas apenas em vácuo e provocando eventuais danos nas superfícies.[13]

Tipo de microscópio	Factor de ampliação	Meio de trabalho	Tipo de imagem	Danificação da amostra
Óptico	10^3	Ar, líquido	2D	Nenhuma
Laser de varrimento	10^4	Ar	2D	Mínima
Feixe de iões	10^5	Vácuo	2D	Frequente
SEM	10^6	Vácuo	2D	Muita
SPM	10^9	Vácuo, ar, líquido	3D	Mínima a nenhuma

Tabela 2.1 – Comparação entre os diversos métodos de microscopia. Adaptado da referência [13]

Os mais recentes desenvolvimentos deram origem aos microscópios de varrimento por sonda ou SPM, cujo esquema é representado na Figura 2.1. Estes microscópios são compostos por uma sonda, cerâmicas piezoelétricas, circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os *scanners* de varrimento, armazenar dados e convertê-los em imagens por meio de softwares específicos para esse fim.

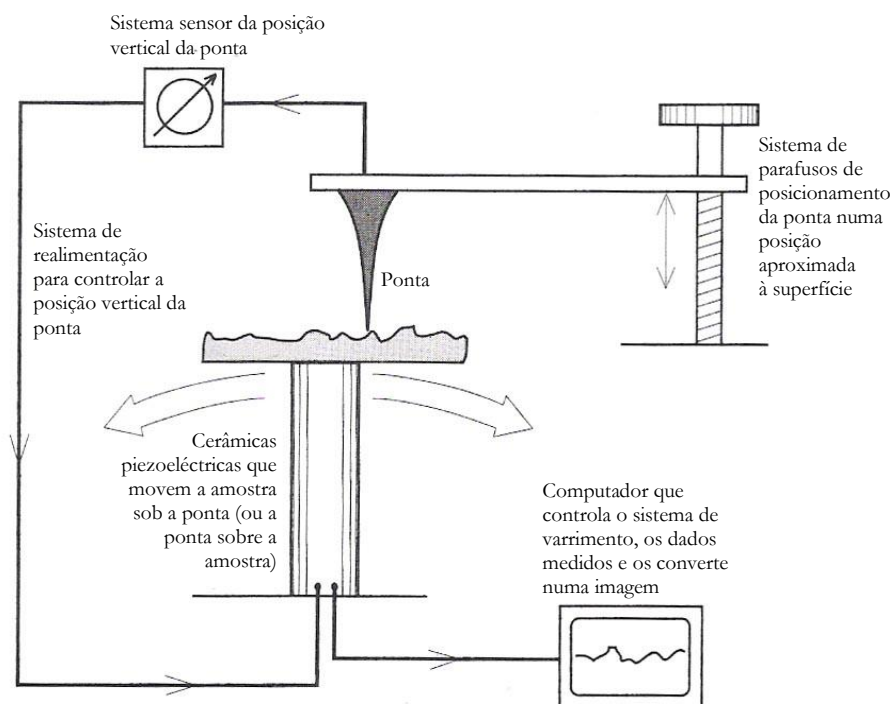


Figura 2.1 – Esquema geral de um SPM. Adaptado da referência [11]

Há diversos tipos de SPM, dos quais os mais conhecidos são: o de efeito túnel ou STM (*Scanning Tunneling Microscope*), o de forças atômicas ou AFM (*Atomic Force Microscope*) e o de campo próximo ou SNOM (*Scanning Near-Field Optical Microscope*).

O STM foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica. Foi inventado em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM de Zurich que, em 1986, foram laureados com o Prêmio Nobel de Física. [11]

Após a observação de que a ponta do STM exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem das forças interatômicas, foi possível desenvolver o AFM a partir deste. Assim, utilizando também um aparelho para medir rugosidade em escala microscópica, Binnig, Quate e Gerber inventaram o AFM em 1986 com base na interação entre as forças sonda-amostra para esboçar o mapa da superfície.

O AFM tem inúmeras vantagens relativamente a outros equipamentos de microscopia. É muito utilizado no estudo de materiais em micro e nano escalas porque possibilita a obtenção de

imagens de superfícies em meio aéreo, líquido ou em vácuo. Comparativamente às microscopias electrónica de varrimento e electrónica de transmissão, para estudo de polímeros, dispensa o uso de vácuo ou de revestimento das amostras, possibilita a realização de medidas directas de altura e rugosidade, além de, para estruturas ordenadas, fornecer imagens com resolução atómica. Tem ainda as vantagens de ter custo operacional inferior aos microscópios electrónicos existentes no mercado e possibilitar uma análise não destrutiva, evitando danos irreversíveis na amostra. [9]

A grande vantagem do AFM sobre o STM é que permite estudar não apenas materiais condutores, mas também todos os tipos de materiais dieléctricos e semicondutores, já que o método não utiliza corrente de efeito túnel para produção de imagens.

2.1.1 Princípios de funcionamento do AFM

O AFM utiliza uma viga (*cantilever*) na extremidade da qual se localiza uma ponta que interage com a superfície da amostra a ser analisada. [13]

O princípio fundamental do AFM é a medida das deflexões da viga através de um determinado método de detecção de posição e a sua comunicação com um *software*, representados na Figura 2.2. Estas deflexões são causadas maioritariamente pelas forças de van der Waals entre a ponta e a amostra, embora actuem entre ambas diversos tipos de forças menos significativas (como as magnéticas e as coulombianas). As forças de van der Waals dependem de diversos factores: materiais que constituem a amostra e a ponta, distância entre estas, geometria da ponta, contaminações sobre a superfície da amostra, etc.

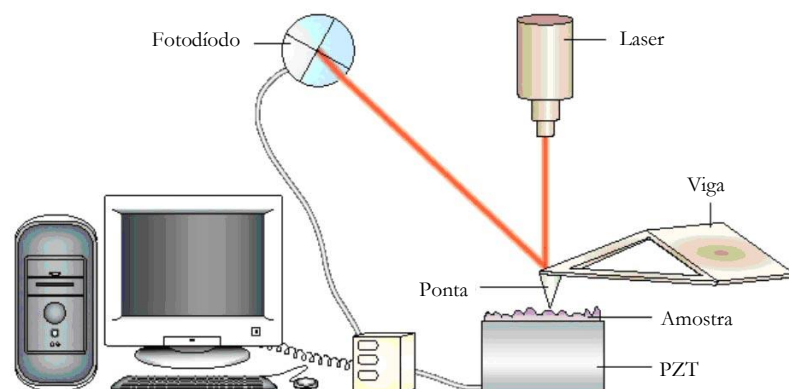


Figura 2.2 – Esquema básico do AFM.

A ponta efectua o varrimento de uma determinada área da superfície da amostra e permite as medições para um conjunto de pontos. A combinação desses dados permite obter uma imagem topográfica dessa superfície.

Há dois modos principais e distintos de operação consoante o tipo de forças e a distância mantida entre a sonda (ponta) e a amostra no momento do varrimento. São estes: o modo de contacto e o modo de não-contacto.

Na Figura 2.3 estão representadas as deflexões que a viga toma quando funciona em cada um destes modos. Quando o AFM opera na região atractiva, o modo chama-se não-contacto. Nesta região, a viga está a algumas dezenas ou centenas de angstroms de distância da amostra e é atraída pela sua superfície, deflectindo-se na sua direcção. Por outro lado, quando a viga opera na região repulsiva, isto é, de maior proximidade, esta é mantida a apenas alguns angstroms de distância da superfície da amostra e o modo chama-se contacto. A viga deflecte-se afastando-se da amostra. [10]

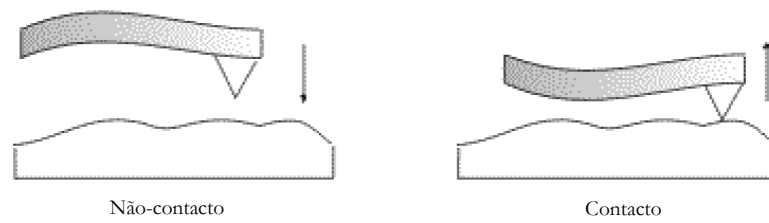


Figura 2.3 – Deflexão da viga operando em não-contacto e contacto.

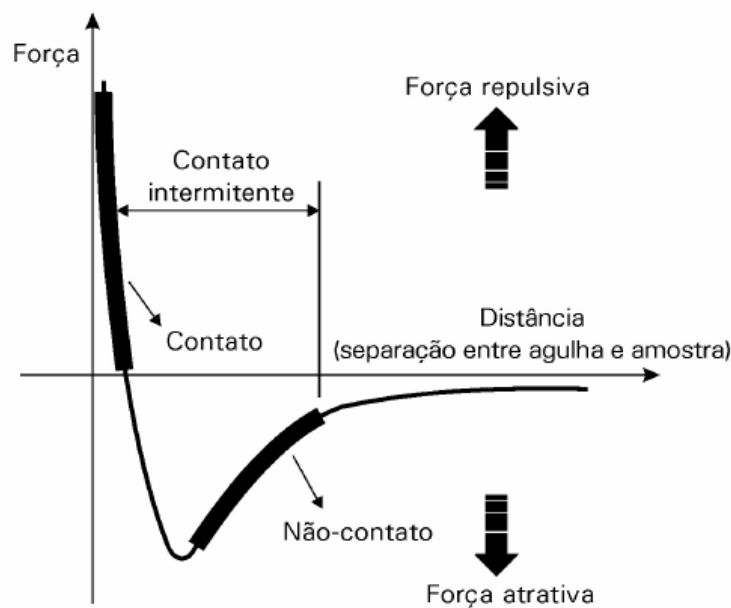


Figura 2.4 – Mapa de forças entre amostra e ponta em função da distância (modos de trabalho do AFM). [9]

A Figura 2.4 representa a força resultante entre a ponta e a amostra em função da distância entre ambas. Quando a ponta se aproxima da amostra é inicialmente atraída pela sua superfície, devido às diversas forças atractivas na vizinhança. À medida que a distância diminui esta atracção vai aumentando, mas a partir de determinada distância os átomos estão tão próximos que as orbitais electrónicas da ponta e da amostra começam a repelir-se. Esta repulsão coulombiana enfraquece progressivamente as forças de atracção até que as supera quando a distância atómica é da ordem de alguns angstroms (distância característica da ligação química).

Existe ainda disponível nalguns equipamentos AFM um terceiro modo de operação que consiste numa conjugação de características dos modos de contacto e de não-contacto, o modo de contacto intermitente. [10]

2.1.2. AFM em modo de contacto

À medida que é efectuado o varrimento através da superfície da amostra, as forças de contacto fazem com que a viga se dobre de modo a acompanhar as alterações na superfície. As forças repulsivas de van der Waals, no modo de contacto, compensam as forças que tentam aproximar os átomos. Quando a viga empurra a ponta contra a superfície da amostra, sofre uma deflexão em vez de forçar os átomos da ponta e da amostra a aproximar-se e, assim, a distância entre estes mantém-se constante. Caso se utilizasse uma viga rígida para exercer elevadas forças na superfície, era muito improvável que a separação entre a ponta e a amostra diminuísse muito. Neste caso, verificar-se-ia a deformação da superfície. [11]

Além das forças de van der Waals, duas outras forças estão geralmente presentes durante a operação no modo de contacto: a força de capilaridade, exercida pela fina película de água geralmente presente no meio ambiente, e a força exercida pela própria viga. A força de capilaridade aumenta quando partículas de água cobrem a ponta, aplicando uma força de atracção efectiva (cerca de 10^{-8} N) que mantém a ponta em contacto com a superfície e depende da distância entre a ponta e a amostra. A força da viga é como a força exercida por uma mola comprimida e a sua magnitude e sinal (repulsivo ou atractivo) dependem da deflexão sofrida por esta e da sua constante elástica.

Enquanto a ponta está em contacto com a superfície, assumindo que a película de água é homogénea, a força de capilaridade é constante já que a distância entre ambas é praticamente incompressível. Assim, a única força variável é a exercida pela viga.

2.1.3. AFM em modo de não-contacto

No modo de não-contacto (*non-contact* AFM, NC-AFM), a viga oscila próximo da sua frequência de ressonância (tipicamente, entre 100 a 400kHz). Esta oscilação tem uma amplitude de algumas dezenas ou centenas de angstroms, a mesma ordem de grandeza da distância entre a viga e a superfície. Esta distância é representada na curva de van der Waals da Figura 2.4 como regime de não-contacto. [11]

A frequência de ressonância da viga varia com a raiz quadrada da sua constante elástica que, por sua vez, varia com o gradiente de força a que a viga é sujeito. Como a curva de van der Waals é um gráfico da força em função da separação entre a ponta e a amostra, a sua derivada é o gradiente de força. Este varia com a separação entre a ponta e a amostra e, consequentemente, com a topografia da superfície.

Quando a ponta se aproxima ou afasta da superfície devido à sua topografia, é detectada uma variação na frequência de ressonância ou na amplitude de vibração. Para compensar esta variação e restabelecer os mesmos valores de frequência ou amplitude, o sistema de varrimento desloca-se de modo a posicionar a ponta à mesma distância a que estava da superfície. Assim, as alterações na amplitude ou fase da oscilação da viga fornecem uma medida indirecta da topografia da amostra, através da medição dos movimentos do sistema de varrimento. Este NC-AFM tem sensibilidade para medidas verticais inferiores ao angstrom, como no modo de contacto.

A força total entre a ponta e a amostra no modo de não-contacto é muito baixa, geralmente cerca de 10^{-12}N , o que permite o estudo de amostras suaves ou elásticas. Além disto, as vigas utilizadas neste modo são mais rígidas para não serem puxadas pela superfície e entrarem em contacto com esta. Esta característica faz com que o NC-AFM tenha um sinal pequeno, pelo que é mais difícil efectuar as medições.

Apesar disso, o AFM em modo de não-contacto tem a vantagem de não se estar sujeito à degradação e/ou contaminação da ponta, como acontece no modo de contacto ao fim de um certo número de varrimentos.

No caso de amostras rígidas, as imagens em modo de contacto e de não-contacto podem ser semelhantes. No entanto, se houver a presença de monocamadas de água condensada na superfície da amostra, as imagens podem ser muito diferentes.

Na Figura 2.5 observa-se que um AFM operando em modo de contacto penetra na camada do líquido para analisar a superfície da amostra sob esta, enquanto que, operando em modo de não-contacto, vai analisar a superfície da própria camada de líquido [11].

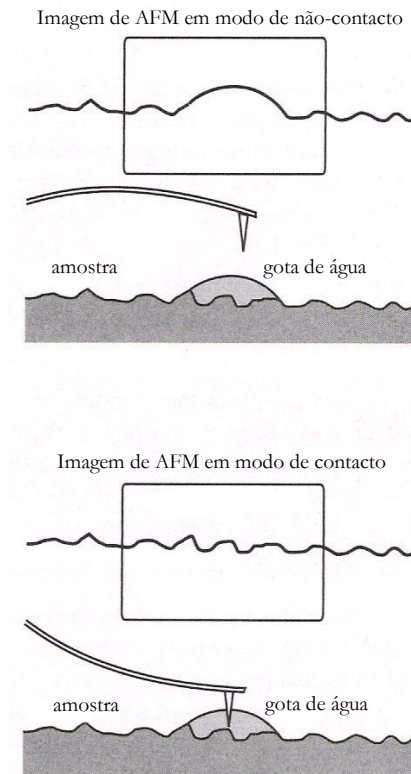


Figura 2.5 – Imagens AFM de uma superfície com uma gota de água.
Adaptado da referência [11]

2.1.4. AFM em modo de contacto intermitente

A microscopia de forças atómicas por contacto intermitente (*intermittent-contact* AFM, IC-AFM) pode considerar-se uma conjugação do modo de não-contato e do modo de contacto. O princípio de funcionamento é igual ao do NC-AFM, mas a ponta oscilatória está mais próxima da amostra de forma que, na sua posição mais baixa, toca a superfície como no modo de contacto. [11]

A escolha do modo apropriado para cada caso depende da aplicação específica que se deseja fazer, possibilitando-se a obtenção de imagens de diferentes tipos de amostras e de uma ampla gama de informações. É determinado pelo tipo de superfície a analisar e, mais especificamente, se a amostra é rígida ou não. O modo de contacto é o mais indicado para amostras rígidas pois, em princípio, a ponta não danifica a amostra. Por outro lado, o modo de não-contato e o modo intermitente têm a vantagem de permitir a obtenção de imagens topográficas com pouco contacto com a superfície, sendo este, muitas vezes, um requisito importante. Limitando-se as forças de atrito de fricção ou arrastamento presentes no modo contacto, diminui-se a danificação da amostra. No entanto, o IC-AFM é mais eficiente que o NC-AFM para obter imagens com maior área de varrimento que possam ter grandes variações de

topografia. É importante que as amostras sejam razoavelmente planas, já que o desnível máximo possível na utilização do AFM é de 10 μm .

2.2. Componentes do AFM

Cada um dos componentes do AFM tem funções fundamentais e independentes: as cerâmicas piezoelétricas são a chave para o posicionamento, a viga e ponta são o sistema sensor da topografia, o fotodetector converte a variação do sinal do laser reflectido pela viga devido as suas deflexões em medidas para o computador e os circuitos de realimentação determinam as instruções a dar ao sistema conforme o seu estado actual.

2.2.1. Cerâmicas piezoelétricas

O controlo do sensor SPM através de distâncias muito pequenas é possível devido às cerâmicas piezoelétricas. Estes materiais têm a característica de sofrer alterações nas suas dimensões físicas quando sujeitos a um campo eléctrico. Cada tipo de piezoeléctrico tem um único coeficiente de expansão que permite o cálculo da distorção física para um determinado valor de tensão aplicada, como é exemplificado na Figura 2.6. [10] [13]

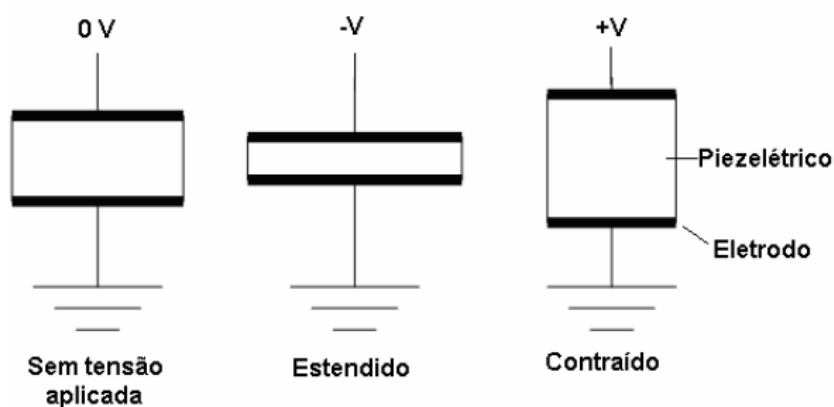


Figura 2.6 – Efeito da aplicação de tensão em material piezoelétrico. [10]

Geralmente, as cerâmicas piezoelétricas utilizadas nos SPM possuem coeficientes com valores entre 1 $\text{\AA}/\text{V}$ e 3000 $\text{\AA}/\text{V}$ e são fabricadas com titano-zirconato de chumbo, ou PZT, abreviatura da sua fórmula química $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (com $0 < x < 1$), adicionando-se vários dopantes para a obtenção de propriedades materiais específicas.

Muitos SPM baseiam-se nas variações das dimensões de um tubo simples e oco como o demonstrado na Figura 2.7. Eléctrodos são ligados ao exterior do tubo, segmentando-o electricamente em quartos verticais, para os deslocamentos $+X$, $+Y$, $-X$ e $-Y$. É também ligado um eléctrodo ao centro do tubo que providencia o deslocamento na direcção de Z . [10] [11]

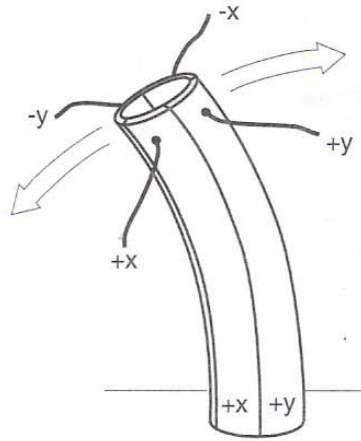


Figura 2.7 – Tubo piezoelétrico. [11]

Quando se aplicam tensões alternadas aos eléctrodos $+X$ e $-X$, por exemplo, as distorções induzidas nos piezoelétricos provocam a deflexão do tubo num sentido ou outro da direcção X . A direcção de Y tem um funcionamento análogo. As tensões aplicadas ao eléctrodo Z fazem com que o tubo se estenda ou contraia verticalmente.

Os SPM podem produzir deslocamentos laterais de algumas dezenas de angstroms a mais de $100\ \mu\text{m}$ e deslocamentos verticais da ordem do sub-angstrom a cerca de $10\ \mu\text{m}$.

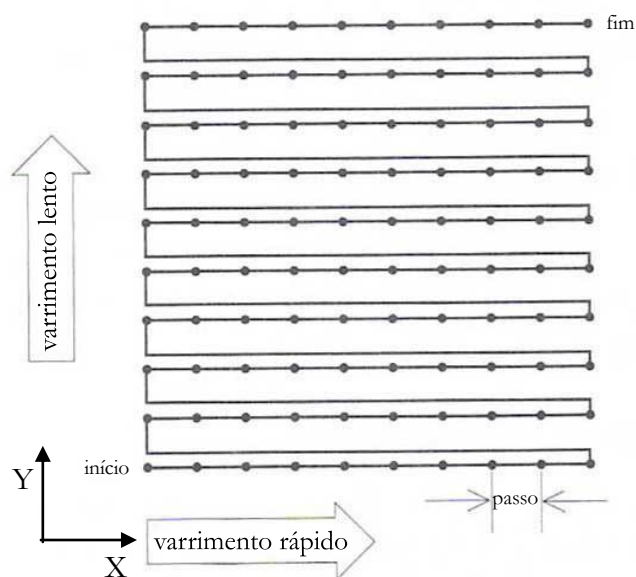


Figura 2.8 – Ilustração do varrimento efectuado pelo AFM.
Adaptado da referência [11]

As cerâmicas piezoelétricas são as responsáveis pelo varrimento e medição indirecta da topografia, quer se encontrem presas à viga e movimentem a ponta sobre a amostra, quer se encontrem sob a amostra e a movimentem sob a ponta. [13]

Durante o varrimento exemplificado na Figura 2.8, a viga percorre na direcção de X a superfície da amostra para cada valor determinado de Y. Inicialmente, move-se através da primeira linha a ser analisada e volta para o mesmo ponto onde começou, segundo a direcção denominada de varrimento rápido. Em seguida, desloca-se na direcção perpendicular para a segunda linha, segundo a direcção de varrimento lento, e efectua um percurso idêntico ao da primeira linha. O processo repete-se até chegar ao fim da área a analisar e são recolhidas informações em pontos igualmente espaçados e separados por uma determinada medida (passo).

No exemplo da Figura 2.8, apenas são recolhidas informações num sentido da direcção do varrimento rápido, mas há equipamentos que efectuem essa análise nos dois sentidos do varrimento rápido. [10]

O espaçamento entre os pontos analisados é determinado pelo tamanho total a medir da superfície e do número de pontos a analisar por linha. Num SPM típico, o tamanho de varrimento varia entre algumas dezenas de angstroms a mais de 100 μm , e de 40 a 4000 pontos analisados por linha. Geralmente, o número de pontos a analisar por linha é igual ao número total de linhas da medição.

O conjunto de dados ideal é composto por uma rede quadrada e densa de medidas. Na realidade, esta rede não é totalmente regular, pois o varrimento pode ser influenciado por diversos factores, como resíduos na superfície ou perturbações mecânicas nas proximidades do AFM.

2.2.2. Viga

A Figura 2.9 é uma imagem obtida através de SEM de uma viga e respectiva ponta, ambas componentes fundamentais num AFM. As características da ponta, como o seu raio de curvatura, a altura e os ângulos de abertura frontal e lateral, determinam a força aplicada na amostra e o poder de resolução das imagens topográficas. [10]

O conjunto viga e ponta integrada podem ser fabricados de Óxido de Silício (SiO_2) ou Nitreto de Silício (Si_3N_4) usando técnicas fotolitográficas. A viga pode ter a forma de uma haste rectangular, tipo I, mas a mais utilizada é em forma de V porque tem baixa resistência mecânica à deflexão vertical e alta resistência à torção lateral. A viga em forma de V pode ter entre 100 e 200 μm de comprimento, entre 10 e 40 μm de largura e entre 0,3 e 2 μm de espessura, dimensões

representadas na Figura 2.10. A ponta localizada na sua extremidade tem alguns micrómetros de comprimento e, normalmente, até 100 Å de diâmetro. [11]

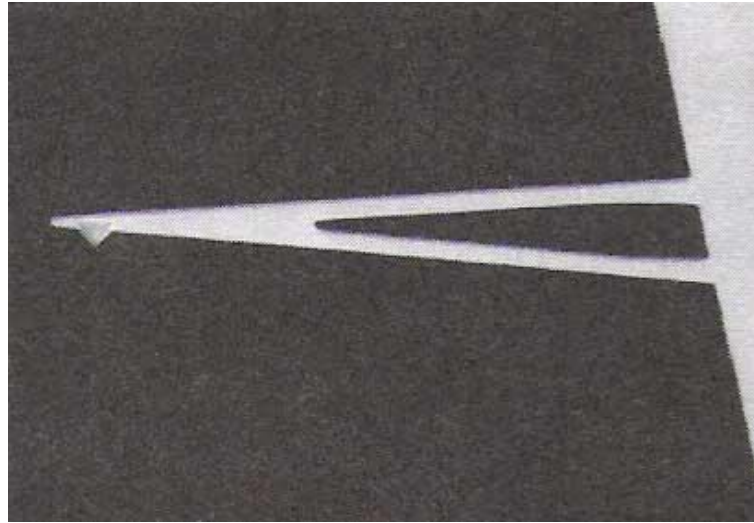


Figura 2.9 – Imagem SEM de uma viga de AFM. [11]

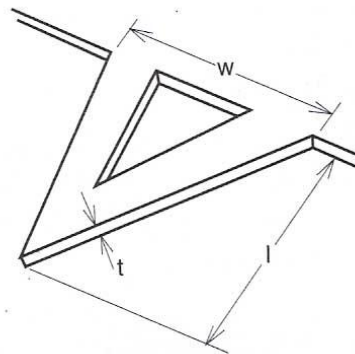


Figura 2.10 – Viga em forma de V, com representação do comprimento (l), largura (w) e espessura (t). [11]

A força que a amostra exerce sobre a ponta, determinada pela deflexão da viga, é dada pela lei de Hooke:

$$F = -k \cdot x$$

em que x é o deslocamento da viga e k a constante de força elástica. Esta constante determina a força entre a ponta e a amostra quando estão próximas e depende da geometria e do material utilizado na construção da viga. Este é o componente mais importante do AFM e tem de ter alta sensibilidade, pelo que a mola deve ser tão macia quanto possível, além de que deve ter uma alta frequência de ressonância para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente quando se está a fazer o varrimento. Estas vibrações podem ser provocadas pela temperatura, por movimentos na mesa do AFM ou no chão, etc. [13]

No modo de contacto, a viga tem de ter uma constante elástica menor que a constante elástica efectiva de acoplamento entre os átomos da amostra, que é da ordem de 10 N/m para um sólido, de forma a não danificar a sua estrutura. Actualmente, fabricam-se vigas com constante de força, k , igual a 1 N/m. Sabendo que se pode medir movimentos de menos de 1 Å, é possível detectar forças inferiores a 0,1 nN, o que demonstra a precisão desta técnica. [11]

As propriedades pretendidas para uma viga dependem do modo de operação em que são obtidas as imagens e a sua aplicação. No modo de contacto, requerem-se vigas suaves porque se deflectem sem deformar a superfície da amostra. No modo de não-contacto, a utilização de vigas rígidas com altas frequências de ressonância fornecem óptimos resultados.

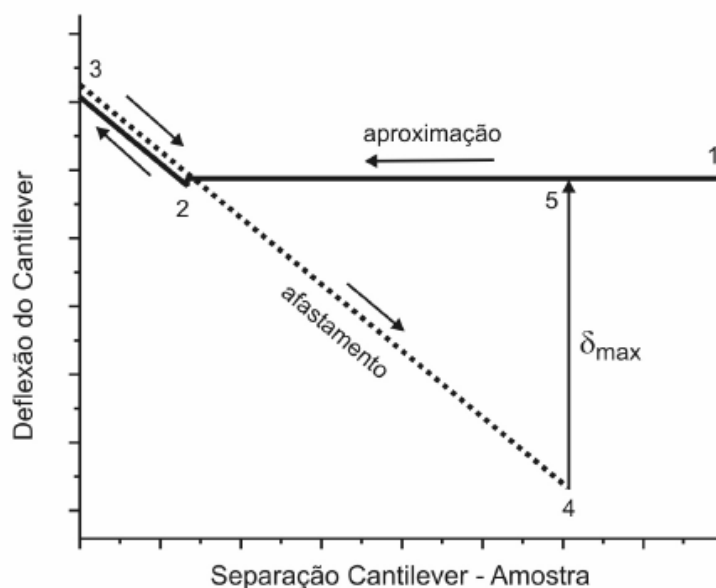


Figura 2.11 – Deflexão da viga: aproximação e afastamento entre a ponta e a amostra. [9]

A Figura 2.11 mostra um gráfico onde é apresentado o comportamento da viga durante os processos de aproximação e de afastamento da superfície. Na aproximação, começando no ponto 1, a viga não está em contacto com a amostra. No ponto 2 inicia-se o contacto e a viga é posicionada entre os pontos 2 e 3 para o varrimento (quanto mais próximo, maior a força exercida na ponta). [9]

Quanto ao afastamento, a viga apresenta comportamento diferente devido às forças de adesão ou capilaridade (δ_{\max}) entre si e a amostra que se mantém até ao ponto 4. Dá-se então a separação, deixando de haver contacto no ponto 5. Para minimizar o efeito das forças de capilaridade, é preferível que a ponta seja afiada e com pequeno raio, havendo menor área com a camada de contaminação e menos interferência desta com a medição.

2.2.3. Fotodetector

Geralmente, as deflexões da viga são medidas através de três métodos: detecção pela corrente de efeito túnel, detecção por capacidade e detecção óptica.

Qualquer um destes métodos de detecção transmite a informação para um sistema de controlo que a descodifica. Obtém-se, assim, uma base de dados que faz corresponder a cada posição XY da área de varrimento uma altura Z, sendo possível formar-se uma imagem completa da topografia da amostra na área medida. Quanto menor for a amplitude do varrimento, maior será a ampliação. [13]

A maioria dos AFM utilizados baseia-se na detecção óptica. Neste caso, a informação da deflexão da viga é transmitida através de um laser que, incidindo sobre esta, é reflectido para um fotodetector sensível a posição (*position-sensitive photodetector*, PSPD), como se pode ver na Figura 2.12. Quando a viga dobra, a posição do raio laser no PSPD altera-se. Este consiste, na realidade, em dois pares de fotodetectores, um que é sensível às alterações verticais e outro às alterações horizontais. A conjugação das diferenças de sinais entre posições opostas (cima-baixo e esquerda-direita) fornece a posição do feixe luminoso e, conseqüentemente, uma medida da deflexão da viga que, por sua vez, corresponde a um valor de altura (cota) de um determinado ponto da superfície. Depois de medidos todos os pontos pretendidos, obtém-se a topografia da superfície da amostra. O PSPD consegue medir deslocamentos de um feixe luminoso de apenas 10 Å. [11]

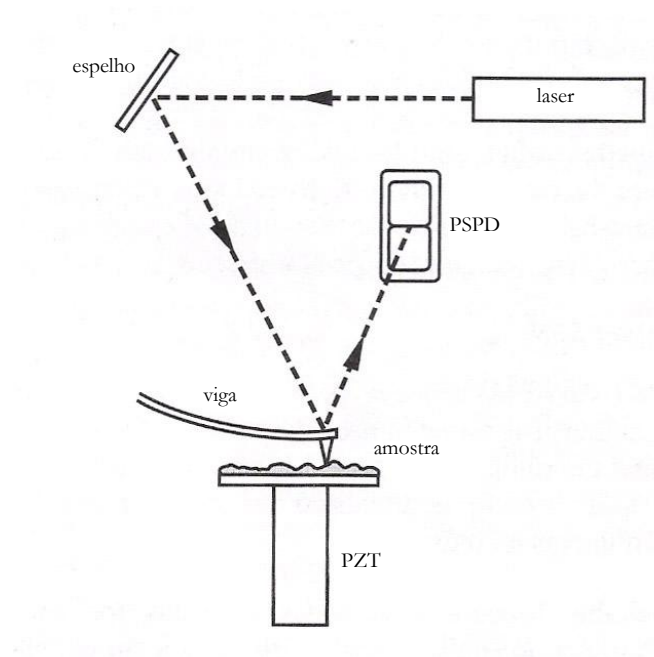


Figura 2.12 – Diagrama de funcionamento do AFM.
Adaptado da referência [11]

Além das imagens de topografia obtidas a partir das tensões aplicadas aos piezoelétricos (e respectivos deslocamentos) ou a partir da resposta em corrente no fotodetector, é ainda possível obter outros dois tipos de imagens.

A imagem construída a partir das medidas de força lateral é obtida a partir da torção sofrida pela viga durante o varrimento, consequência da fricção entre a ponta e a superfície. Estas medidas são obtidas através das variações de intensidade do laser no fotodetector.

A imagem obtida em força modulada é adquirida no varrimento em modo de contacto com força constante e representa um mapa de variação da dureza da superfície. Neste processo, é aplicada uma frequência à viga, muito abaixo da sua frequência de ressonância e é registado no fotodetector um sinal de corrente composto de uma componente contínua e uma oscilatória. Assim, a ponta impõe uma força oscilatória sobre a superfície, com amplitude modulada entre 0 e 40 Å. Comparando esta com o sinal da deflexão da viga e com o sinal modulado de entrada no piezoelétrico, obtém-se o registo da derivada da curva força-distância ponto-a-ponto da amostra. As variações da dureza da superfície alteram a componente oscilatória, de modo que maiores amplitudes no sinal correspondem a superfícies mais duras. A componente contínua corresponde à topografia da amostra.

2.2.4. Circuitos de realimentação

Para a obtenção dos dados topográficos, no modo de contacto, o AFM pode operar no com força constante ou com altura constante.

No modo de força constante, um circuito de realimentação provoca o deslocamento da ponta de modo a manter constante o espaçamento entre esta e a amostra. Quando a viga sofre uma deflexão, recebe um sinal que a faz movimentar aproximando-se ou afastando-se da superfície, conforme o caso, de modo a manter a deflexão constante. Estes movimentos do sistema de varrimento, de aproximação ou afastamento da superfície, correspondem aos dados topográficos da amostra. Mantendo a deflexão da viga constante, a força total aplicada à amostra é constante. O tempo de resposta do circuito de realimentação limita a velocidade de varrimento, mas é possível controlar muito bem a força exercida na amostra pela ponta. Este modo é geralmente o indicado na maioria das aplicações. [11]

No modo de altura constante, a ponta está sempre na mesma posição de Z, movendo-se apenas no plano XY. Neste caso, a variação espacial da deflexão da viga é usada directamente para gerar os dados topográficos da superfície. Este modo é utilizado mais frequentemente para se obter imagens à escala atómica de superfícies relativamente lisas, em que as deflexões da viga e

as variações na força aplicada são pequenas. Dispensa o circuito de realimentação e é muito útil quando se pretende registar imagens em tempo real de superfícies em mudança, em que a velocidade de varrimento é essencial.

Analogamente ao modo de contacto quando opera com força constante, no modo de não-contacto existe um circuito de realimentação que compensa as variações na fase ou amplitude vibracional. Quando uma destas se altera, o sistema de varrimento recebe um sinal que o faz movimentar aproximando-se ou afastando-se da superfície, conforme o caso, mantendo a separação entre a ponta e a amostra também constante. Também neste caso, são os movimentos do sistema de varrimento que correspondem aos dados topográficos da amostra.

3. Obtenção e caracterização dos filmes por AFM

Neste capítulo é descrito o sistema utilizado na produção dos filmes estudados e em seguida é apresentado o AFM utilizado na caracterização desses filmes.

3.1. Obtenção dos filmes finos

Os filmes finos objecto de estudo deste trabalho foram obtidos por pulverização catódica no sistema SIDEBI (Sistema de Deposição de Filmes Binários) através de co-deposição com dois cátodos. Fez-se variar determinados parâmetros na sua produção de modo a poder verificar-se posteriormente se o crescimento dos filmes com gradiente de composição em profundidade e as suas características influenciam a morfologia superficial destes.

3.1.1. Sistema

O sistema de estudo de descargas binárias utilizado neste trabalho, é constituído por um sistema de vácuo e vários outros componentes, conforme a Figura 3.1. À esquerda, encontra-se o computador de controlo e aquisição de dados. Ao centro, a *rack* inclui várias unidades (de cima para baixo): medidor de taxas de deposição, fontes de tensão, unidade de leitura dos vacuómetros, controladores dos fluxímetros, unidade de controlo da válvula *throttling*, unidade de comando das válvulas e quadro eléctrico de potência do sistema. Finalmente, à direita, encontram-se a câmara de vácuo Balzers BAK550 e os dois cátodos montados no seu interior.

Na Figura 3.2 observa-se que a câmara de vácuo deste sistema tem duas zonas distintas: a zona de trabalho e a zona de conexão às unidades de bombeamento. Existem ainda duas entradas na parte inferior da câmara, uma das quais onde a bomba rotatória está conectada para efectuar o vácuo primário. Na parte externa estão montadas as tubagens da água para arrefecimento ou *baking*, pela circulação de água fria ou quente, respectivamente.



Figura 3.1 – Fotografia do sistema SIDEBI na configuração para codeposição. [3]

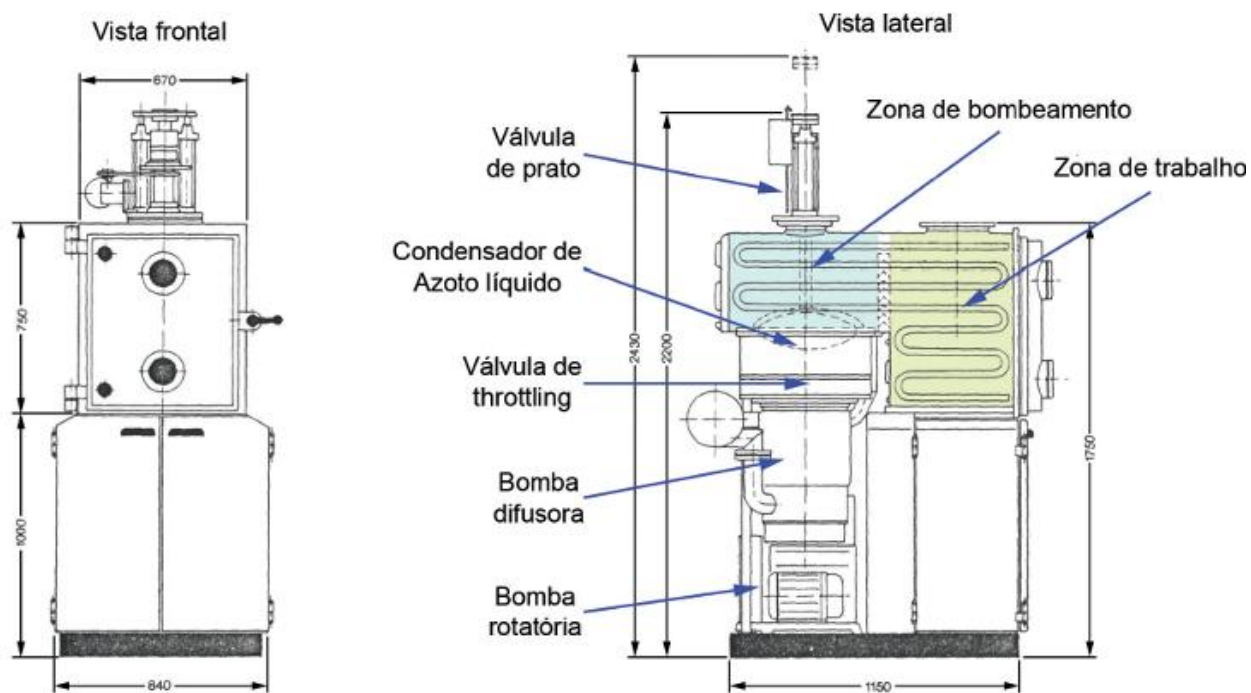


Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema: vistas frontal e lateral com as dimensões do sistema (cotas em mm). [3]

O vácuo primário é efectuado por uma bomba rotatória Balzers Duo 100 com débito de $2,8 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a 10^3 mbar (pressão atmosférica) e o alto vácuo é efectuado por uma bomba difusora Balzers DIF5000 com débito de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a $1,33 \times 10^{-4} \text{ mbar}$. [3]

O esquema de vácuo do sistema está representado na Figura 3.3. A ligação da bomba difusora à câmara é efectuada por uma válvula de prato e o estrangulamento do bombeamento do sistema é efectuado por uma válvula de alhetas. As ligações de vácuo da bomba rotatória à câmara, à válvula de *backup* da difusora e ao sistema de vácuo diferencial da válvula de prato, assim como a entrada de ar no sistema, são efectuadas por válvulas electropneumáticas.

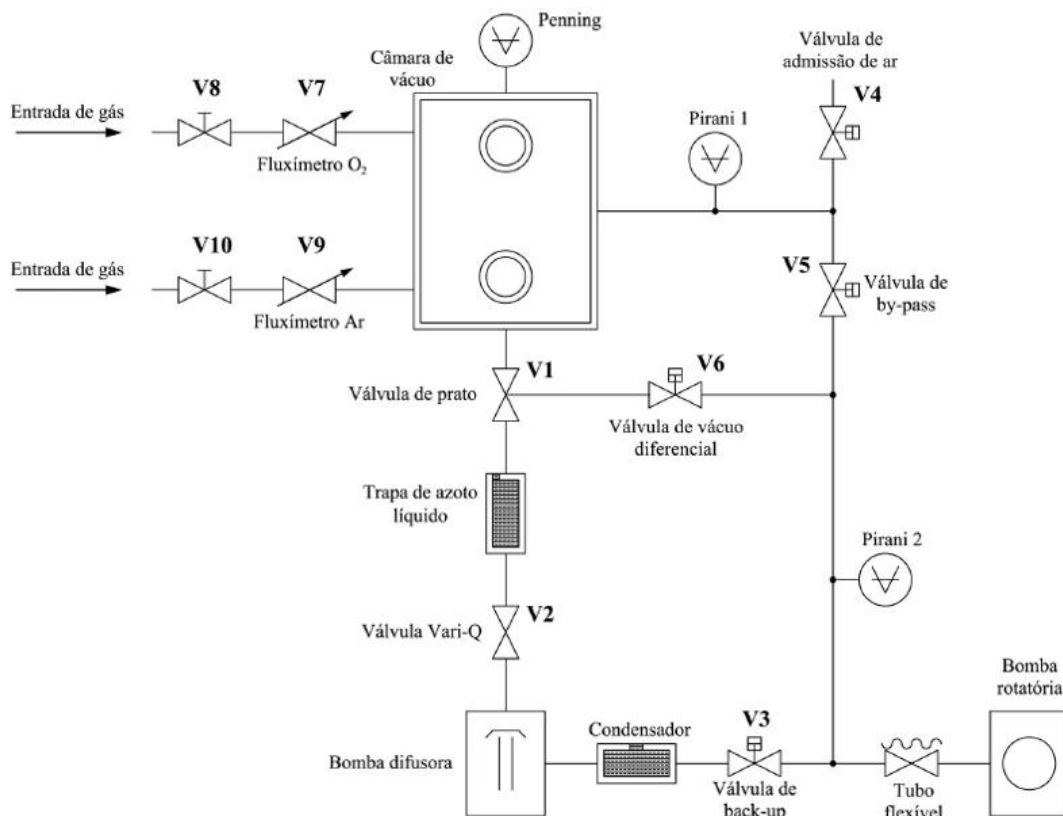


Figura 3.3 – Esquema de vácuo do sistema. [3]

Um vacuómetro Pirani efectua as medições de pressão na bomba rotatória e na câmara durante o vácuo primário e um vacuómetro Penning fornece as medições de pressão na câmara para alto vácuo, sendo ambos calibrados para o ar. Os valores obtidos por estes medidores são fornecidos numa unidade de leitura Edwards 2005. Esta unidade está ligada ao computador por uma placa de aquisição Keithley DAS-1602 para este adquirir, interpretar e representar os dados através de um software adequado.

A pressão de deposição é controlada por uma válvula de alhetas e por dois fluxímetros, um para o Árgon e outro para o Azoto. Nas deposições reactivas, com ambos os gases, a

percentagem de cada um na descarga é controlada pelas pressões parciais respectivas. A pressão da descarga é controlada pelo fluxo de gases que entram na câmara e pelo estrangulamento da bomba difusora através da válvula de alhetas. As taxas de deposição são previamente calibradas com o medidor de espessuras Maxtek TM200 utilizando um cristal oscilador a 6MHz.

3.1.2. Co-deposição com dois cátodos

Como já foi referido, este trabalho foi efectuado num sistema em que a descarga luminescente utilizada tinha o auxílio de um campo magnético para efectuar a pulverização. O sistema magnético assenta na utilização de magnetos permanentes para maior facilidade na variação do campo magnético de modo reproduzível e sistemático. O regime luminescente anómalo em que foram feitas as descargas proporciona uma deposição uniforme dos filmes desejados, pois o cátodo recebe uma corrente eléctrica em toda a sua área.

Pretende-se correlacionar o processo de obtenção de filmes finos por pulverização catódica com gradiente de composição em profundidade com algumas propriedades dos filmes. A co-deposição com dois cátodos DC magnetrão, com fontes de tensão independentes, permite o controlo em tempo real da taxa de deposição dos dois cátodos, de modo simultâneo e independente.

Os cátodos utilizados são semelhantes. Cada um é constituído por: corpo, sistema magnético, alvo, blindagem e suporte isolador, conforme representado no desenho da Figura 3.4. Durante uma descarga, o cátodo é sujeito a um potencial negativo, havendo uma tensão entre este e a câmara que está ligada à massa, assim como a blindagem.

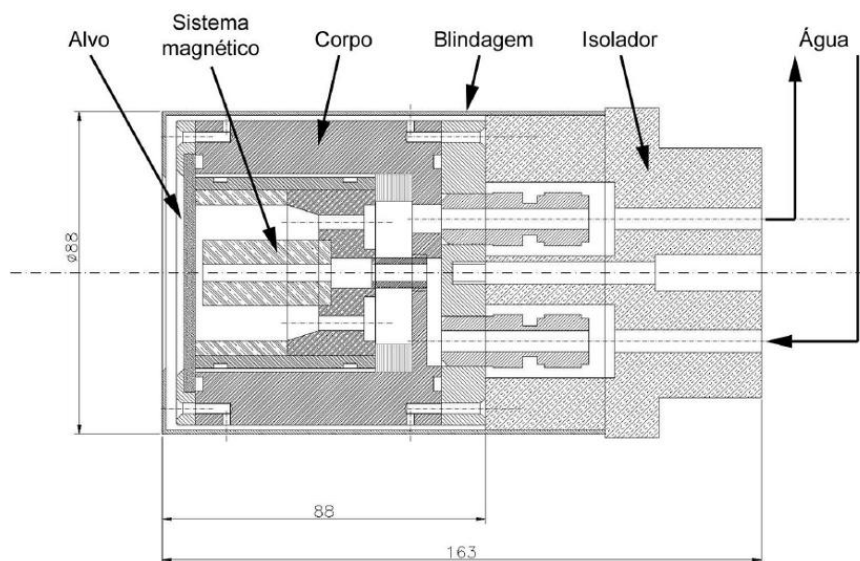


Figura 3.4 – Desenho em corte do cátodo (cotas em mm). [3]

A configuração do cátodo é planar cilíndrica e, embora não tenha potências muito elevadas, atinge uma boa densidade de corrente, necessitando de arrefecimento com um circuito interno de água garantindo descargas estáveis.

As fontes de tensão utilizadas nas descargas são ambas de corrente contínua, da marca Huttinger, modelos PFG 2.500 DC e PFG 10.000 DC. Ambas funcionam com uma tensão máxima de 1.000 V e potências de 2,5 kW e 10 kW, respectivamente. [3]

Os alvos utilizados foram adquiridos à empresa GoodFellow e têm forma de disco com 65 mm de diâmetro por 3 mm de espessura e pureza de 99,99%, 99,99% e 99,95% para o Alumínio, Cobre e Titânio, respectivamente.

A Figura 3.5 mostra um alvo de cobre depois de efectuadas várias descargas. Verifica-se que a erosão se deu principalmente segundo uma circunferência devido às características dos campos electromagnéticos presentes. A distância entre o alvo e o substrato é de 15 cm e as posições dos cátodos obedeceram ao esquema da Figura 3.6.



Figura 3.5 – Aspecto de um alvo de cobre resultante de pulverização catódica com cátodo planar cilíndrico.

Os substratos utilizados foram Si (100), lamelas de vidro e alumínio.

A pressão de trabalho escolhida para a obtenção dos filmes foi de 1×10^{-3} mbar, para haver um equilíbrio entre a estabilidade da descarga, a taxa de deposição e a pureza do filme.

O procedimento seguido iniciou-se com o bombeamento da câmara de vácuo até uma pressão de limpeza de 10^{-6} mbar que demorou aproximadamente 1 hora e que otimiza a qualidade dos filmes obtidos. Seguidamente, introduziu-se o Árgon (e o Azoto, nas descargas

reactivas) na câmara, fazendo-se a pressão aumentar até à pressão de trabalho 10^{-3} mbar. Depois realizaram-se descargas de 2 minutos com os cátodos a uma potência de 1 kW cada, para limpeza dos alvos. Finalmente, executaram-se as descargas para a produção dos filmes em estudo com a utilização de um *software* desenvolvido em LabView para controlar os dois cátodos.

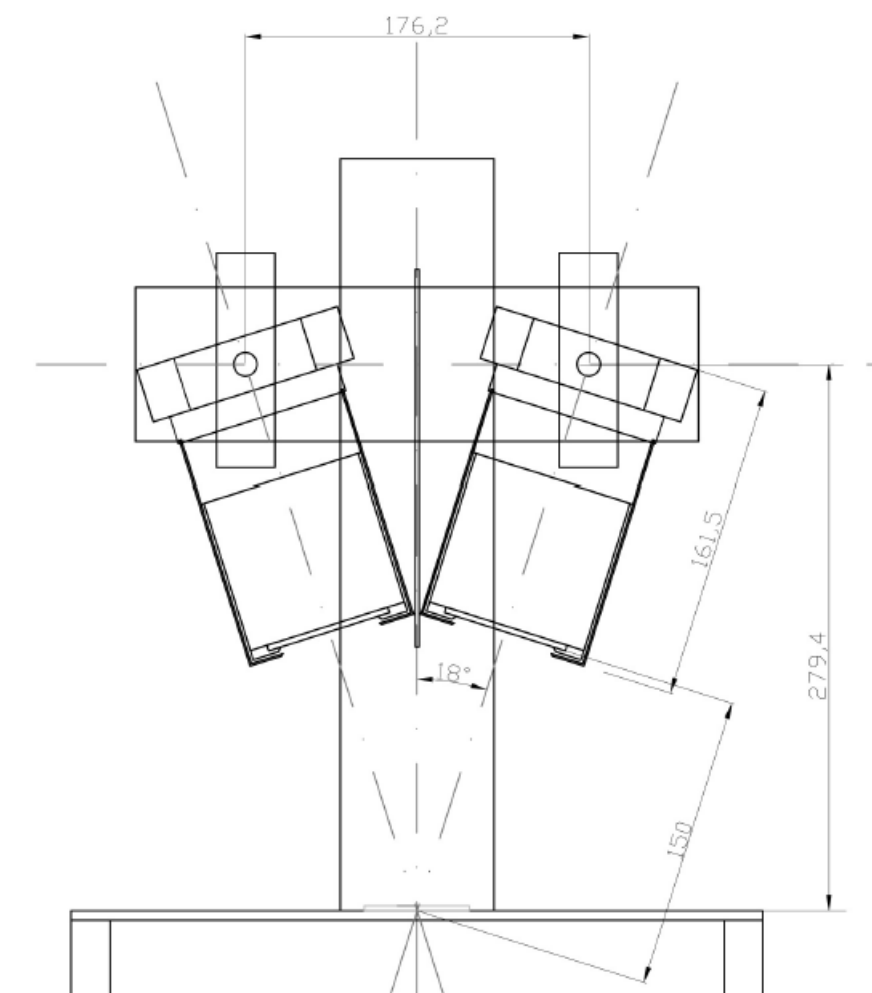


Figura 3.6 – Esquema da montagem dos dois cátodos (medidas em mm). [3]

3.1.3. Filmes obtidos

Os filmes estudados estão descritos na tabela 3.1, na qual se apresenta também a sua espessura e composição. Estes valores são estimados a partir dos dados experimentais, sabendo que a taxa de deposição depende da resposta das descargas em potência ao longo do tempo e tendo em conta as curvas de calibração da taxa de deposição em função da potência aplicada.

Sistema Al-Ti				
Filme	Substrato	Gradiente Constante	Espessura	Composição
01TiAl	Silício (com recozimento) Vidro	Ti sobre substrato e Al à superfície	705 nm	0,46Al/0,54Ti
02AlTi	Silício (com recozimento) Vidro	Al sobre substrato e Ti à superfície	690 nm	0,39Al/0,61Ti
03TiAl	Silício Vidro	Ti sobre substrato e Al à superfície	115 nm	0,49Al/0,51Ti
04TiAl	Silício Vidro	Ti sobre substrato e Al à superfície	800 nm (estimado)	0,5Ti/0,5Al (estimado)
05AlTi	Silício Vidro	Al sobre substrato e Ti à superfície	800 nm (estimado)	0,5Al/0,5Ti (estimado)
06TiAl	Silício Vidro	Bicamada 250nm Ti + 250nm Al	500 nm	0,5Ti/0,5Al
07AlTi	Silício Vidro	Bicamada 250nm Al + 250nm Ti	500 nm	0,5Al/0,5Ti
Sistema Al – Ti – N ₂				
Filme	Substrato	Gradiente Constante	Espessura	Composição
11TiAl	Silício Vidro	Ti sobre substrato e Al à superfície	670 nm	0,49Al/0,51Ti
12AlTi	Silício Vidro	Al sobre substrato e Ti à superfície	805 nm	0,46Al/0,54Ti
13TiAl:N	Silício Vidro	Ti sobre substrato e Al à superfície Descarga reactiva com N ₂	805 nm	0,43Al/0,57Ti
14AlTi:N	Silício Vidro	Al sobre substrato e Ti à superfície Descarga reactiva com N ₂	805 nm	0,47Al/0,53Ti
Sistema Al – Cu				
Filme	Substrato	Gradiente Constante	Espessura	Composição
09CuAl	Alumínio Silício Vidro	Cu sobre substrato e Al à superfície	1.540 nm	0,46Al/0,54Cu

Tabela 3.1 – Filmes estudados.

Posteriormente, a espessura e composição foram confirmadas pela técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), excepto para o caso das amostras 04TiAl e 05AlTi, para as quais ainda não se efectuou esse estudo.

Os filmes 01TiAl e 02AlTi foram obtidos à pressão de 1×10^{-3} mbar e com tempos de deposição de cerca de 600s. Estes filmes, quando depositados sobre Silício, foram submetidos a um tratamento térmico. Este consistiu no recozimento em vácuo durante duas horas a temperatura de 600°C. O filme 03TiAl foi obtido nas mesmas condições que o filme 01TiAl, só que em menos tempo. Os filmes 04TiAl e 05AlTi são também filmes com gradiente obtidos nas mesmas condições de descarga que os filmes 06TiAl e 07AlTi, mas estes são formados de bicamadas obtidas para comparação com os filmes com gradiente de composição em profundidade.

Os filmes 11TiAl, 12AlTi, 13TiAl:N e 14AlTi:N foram produzidos com e sem a presença de Azoto na descarga e nas mesmas condições que o primeiro conjunto estudado (Alumínio e Titânio). Os filmes 11TiAl e 12AlTi reproduzem aproximadamente as características dos filmes 01TiAl e 02AlTi, respectivamente. Os outros dois filmes, 13TiAl:N e 14AlTi:N, são análogos, mas foram obtidos numa descarga reactiva com 25% de pressão parcial de N₂, verificando-se com recurso à técnica de RBS que em ambos há uma percentagem de 20% de Azoto, constante em profundidade em toda a secção do filme.

Finalmente, o terceiro conjunto de filmes, 09CuAl e 10AlCu, foi produzido com Cobre e Alumínio durante o tempo de deposição de 800s. Foram efectuadas medidas de AFM para estes filmes, mas devido a algum ruído nas imagens do 10AlCu, os resultados das análises das suas imagens não foram considerados aceitáveis, pelo que se optou por não os incluir neste trabalho.

Todos os filmes obtidos têm um aspecto polido e uma superfície reflectora especular. Os filmes com Alumínio e Titânio (com ou sem Azoto) são muito parecidos visualmente, apresentando tonalidades prateadas muito semelhantes, pelo que é muito difícil distingui-los. Com Titânio à superfície, o tom é cinzento mais escuro do que no caso do Alumínio. Nos filmes obtidos com descargas reactivas, o tom é cinzento mais torrado do que nos restantes casos. Já com o Cobre à superfície, é óbvia a distinção entre os gradientes opostos, já que este apresenta uma cor dourada clara.

Apresentam-se nas Figuras 3.7 e 3.8 dois exemplos de gráficos da composição de cada um dos metais utilizados na codeposição em função da profundidade do filme respectivo. No primeiro caso, para a amostra 01TiAl, observa-se que no ponto mais interior do filme (profundidade igual a zero) só se verifica a presença de Titânio. A sua percentagem vai

diminuindo e sendo compensada pela presença de Alumínio até que à superfície só se verifica a presença de Alumínio. Essa informação foi confirmada com recurso à técnica de RBS.

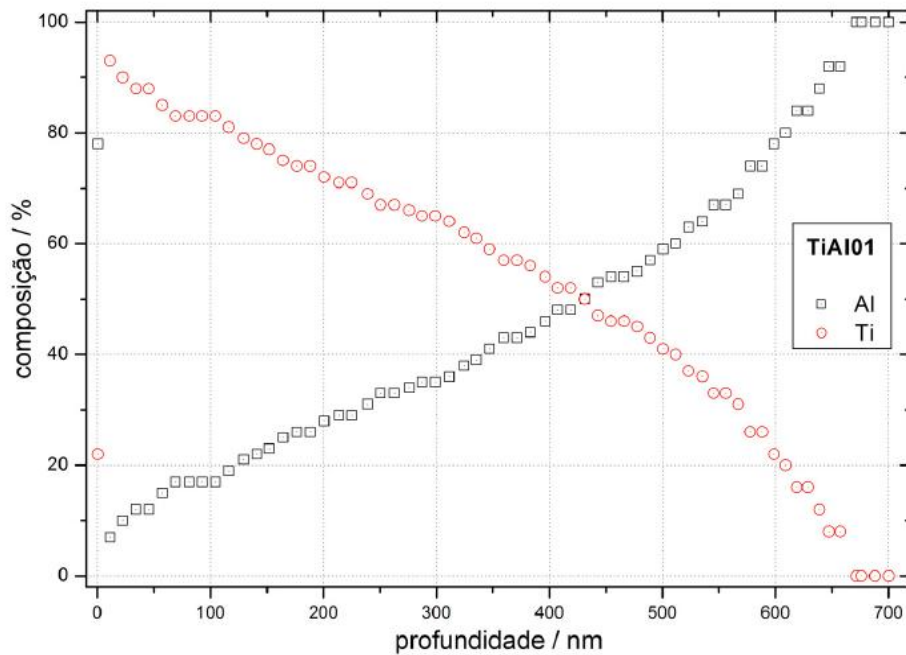


Figura 3.7 – Gráfico da composição em profundidade estimada na codeposição do filme 01TiAl. [3]

No segundo caso, para a amostra 09CuAl, confirma-se uma situação análoga para o sistema com Cobre e o Alumínio.

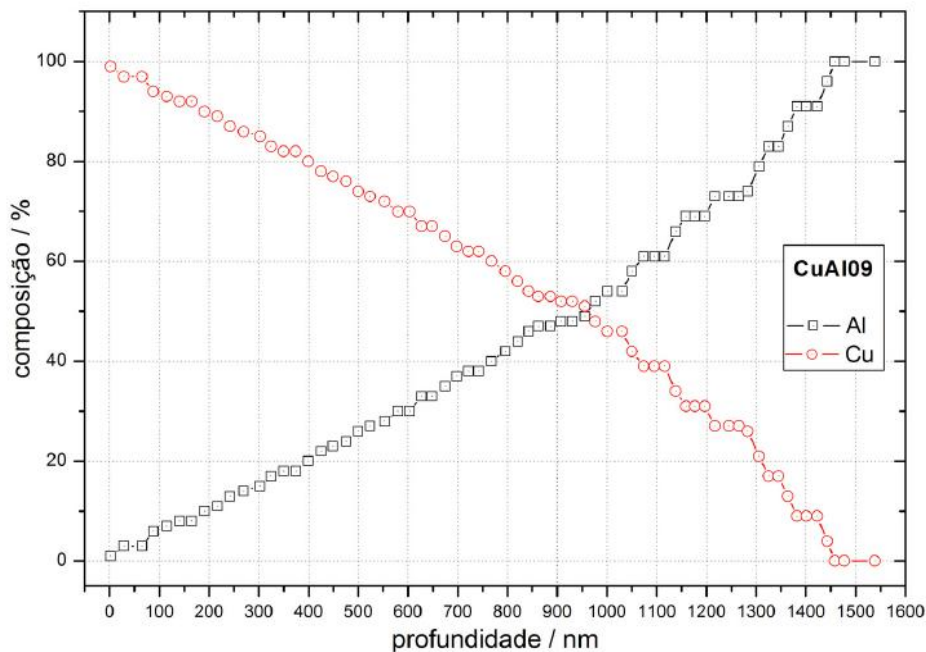


Figura 3.8 – Gráfico da composição em profundidade estimada na codeposição do filme 09CuAl. [3]

3.2. Caracterização da superfície dos filmes finos por AFM

Os filmes finos foram caracterizados por Microscopia de Forças Atômicas através da obtenção das suas imagens topográficas num AFM Topometrix e do seu estudo através do *software* SPMLab para análise de superfície. [12] [13]

Para a aquisição de imagens da superfície de cada filme, foram realizadas três a quatro medidas em diferentes pontos da amostra, de modo a haver a garantia da reprodutibilidade da medida ao mesmo tempo que se confirmava a homogeneidade da amostra.

Para cada medida numa determinada zona, são obtidas quatro imagens em simultâneo. Duas representam a topografia da superfície que pode ser adquirida por dois métodos, directamente das tensões aplicadas aos piezoeléctricos ou da corrente no fotodetector; as outras duas estão associadas aos procedimentos de aquisição por força modulada e por força lateral, decorrentes do processo de interacção da ponta com a superfície. Estes procedimentos estão descritos no capítulo 2 “Microscopia de Forças Atômicas”. Neste trabalho foram apenas estudadas as imagens correspondentes às topografias das superfícies.

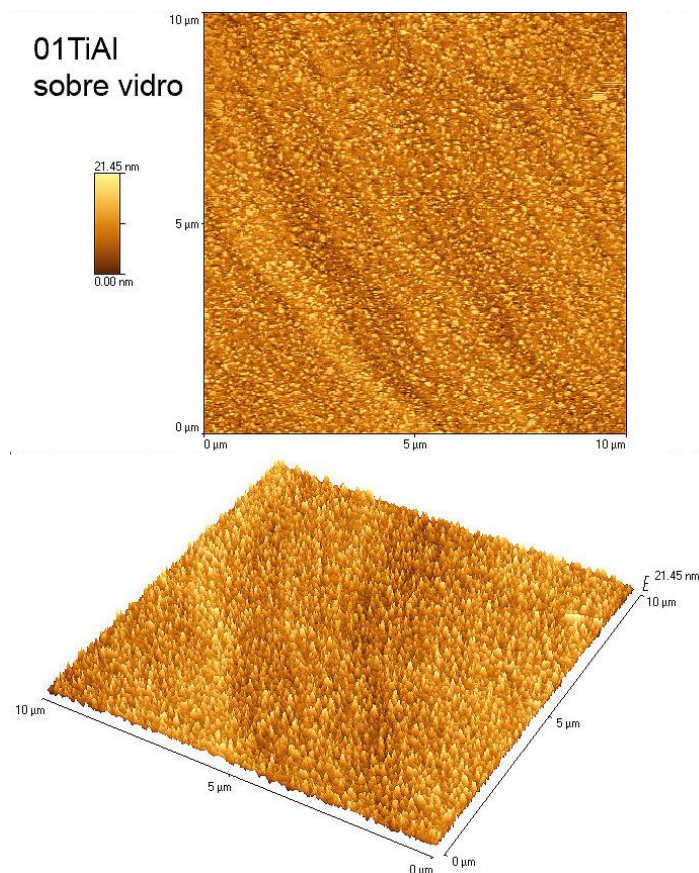


Figura 3.9 – Imagens de topografia do filme 01TiAl depositado sobre vidro.

No varrimento de áreas iguais ou superiores a $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, as imagens de topografia dos filmes apresentam um aspecto como o da Figura 3.9, onde temos a imagem $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ do filme 01TiAl.

A partir das imagens topográficas e utilizando o SPMLab, *software* de análise dos dados, fez-se o tratamento e obtenção dos parâmetros de rugosidade, alturas e estudo de grão das imagens obtidas.

O procedimento de nivelamento e subtracção do fundo foi otimizado de forma a ser aplicado em todas as imagens. Como para cada amostra há entre 3 e 5 imagens equivalentes (com mesma área e obtidas nas mesmas condições), os resultados dos parâmetros estatísticos como rugosidade e contagem de grãos apresentados correspondem ao valor médio dos seus correspondentes nas várias imagens.

É de salientar que em todos os casos esses parâmetros topográficos nas diferentes imagens da mesma amostra estiveram sempre em concordância entre si, revelando uma óptima reprodutibilidade das medidas efectuadas.

Os parâmetros topográficos superficiais determinados foram: a rugosidade R_a/nm , a rugosidade RMS/nm , a altura média, a altura máxima e a contagem, perímetro, área e volume de grãos. Os parâmetros relacionados com as rugosidades R_a e RMS são definidos pelas Equações 3.2 e 3.4, respectivamente. Os valores das alturas são determinados a partir dos dados das coordenadas Z na matriz topográfica da superfície.

De modo a podermos comparar esses parâmetros em todos os filmes, as imagens foram adquiridas em modo de contacto, com o mesmo *scanner* e sempre com a mesma ponta. Antes do início das medidas, o AFM foi devidamente calibrado recorrendo a uma grelha de calibração e, durante as medidas, periodicamente esta calibração era verificada.

3.2.1. AFM utilizado – Topometrix e SPMLab

O equipamento AFM utilizado é um AFM Explorer TMX2000, da Topometrix. Possui duas cabeças de varrimento, uma de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ e outra $2,2\mu\text{m} \times 2,2\mu\text{m}$. No primeiro caso, os movimentos são efectuados por um conjunto de três cerâmicas piezoeléctricas para os três eixos XYZ. No segundo caso, apenas se utiliza uma cerâmica piezoeléctrica tubular. [13]

A obtenção de uma boa imagem em AFM, sem ruído, passa pela ausência de vibrações da amostra, pelo que o AFM assenta num suporte activo com frequência natural de oscilação de 0,5Hz, que filtra vibrações de alta frequência.

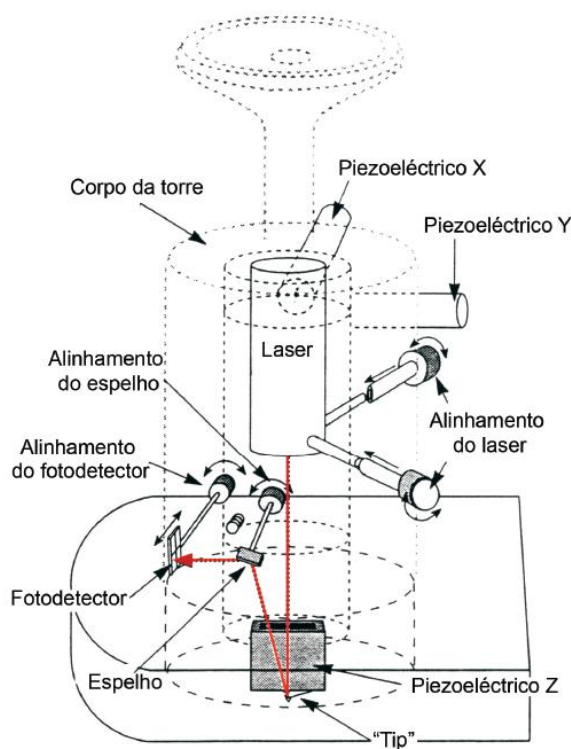


Figura 3.10 – Esquema e fotografia da cabeça de medida do AFM Explorer TMX2000 Topometrix. [13]

A Figura 3.10 apresenta um esquema e uma fotografia da cabeça de medida do AFM utilizado onde se podem observar os seus componentes fundamentais como, por exemplo, o fotodetector, os piezoelétricos e a ponta.

A Figura 3.11 é uma fotografia em conjunto desse mesmo equipamento, com a unidade electrónica e o computador.

Para mover os scanners de varrimento, armazenar dados, obter, analisar e processar imagens é utilizado um computador tipo PC com *software* SPMLab, instalado em Windows.

Os controlos mais importantes na aquisição de dados são:

- *Tip up/Tip down* – activa o motor de eixo Z em tempo real para levantar ou baixar a ponta sobre a amostra;
- *Oscilloscope* – abre o osciloscópio para visualização das tensões e correntes nas várias unidades e sensores do sistema;
- *Continuous Scan* – no final de um varrimento inicia-se outro novo, sobrepondo-se os novos dados sem serem guardados os primeiros;
- *Save All* – guarda todos os ficheiros relativos a um varrimento (imagens, topografia, etc.);
- *Scan Parameters* – depois de estabelecido o *feedback* e iniciando-se o varrimento, é possível otimizar as imagens a adquirir;



Figura 3.11 – Fotografia do AFM composto por um computador (à esquerda), a unidade electrónica (ao centro) e a cabeça de medida (à direita).

- *Set Point* – valor de corrente de limiar a partir do qual se considera haver *feedback*;
- *Scan Range* – determina a área a ser varrida (medida do lado do quadrado que limita a área);
- *Scan Rate* – velocidade de varrimento, dado em nm.s^{-1} ;
- *Resolution* – número de colunas e números de pontos por coluna adquiridos no varrimento;
- *PID Settings* – regulação dos parâmetros de *feedback* do controlador PID (Proportional, Integral, Diferencial) que compara os valores lidos com o *Set Point*, calculando novos valores de modo a minimizar o erro;
- *Zoom/Translation and Rotation* – executa uma ampliação, diminuição, translação ou rotação de uma determinada zona de uma imagem para efectuar um novo varrimento;
- *PreScan Sub-Panel* – para ajustar vários parâmetros depois de substituir a viga e para alinhar o laser para cada varrimento;
- *Tip Approach* – aproximação automática da ponta à superfície; depois de a corrente do sensor atingir o *Set Point*, considera-se que o sistema está em *feedback* e pronto para um varrimento;
- *Sensor Response* – apresenta um gráfico da corrente (correspondente à deflexão da viga) em função da distância de uma área de teste; em caso de *feedback*, os pontos encontram-se todos sobre uma recta, demonstrando o comportamento elástico da viga;

- *Laser e Detector Signal* – controlos do laser para utilizar durante a instalação e alinhamento de uma ponta e durante o varrimento;
- *Display Sub-Panel* – permite ajustar vários parâmetros de apresentação das imagens, tais como: nivelamento, sombreado, escala do eixo Z e histograma de número de pontos lidos para cada valor de Z.

Os controlos mais importantes na análise e tratamento de dados são:

- *File Manager* – abrir, copiar, apagar, etc. os ficheiros de dados nos formatos Topometrix; permite visualizar o nome do ficheiro, descrição, data e hora das alterações, tipo de ficheiro, direcção do varrimento (frente ou inversa), processamento (se já foi modificado ou não), formato, etc.;
- *Data Edit* – inclui quatro rotinas para tratamento de imagem que permitem remover dados errados: pontos, linhas, picos ou degraus;
- *Processing* – para processar e corrigir as imagens segundo vários métodos;
- *Leveling* – nivela uma imagem, subtraindo-lhe uma superfície (horizontal ou não) de modo a obter-se o plano horizontal em que foi efectuado o varrimento;
- *Scale and Zoom* – amplia uma parte da imagem ou altera a resolução;
- *1D FFT/ 2D FFT* – aplica uma transformada de Fourier à imagem, de modo a retirar determinadas frequências consideradas ruído, bem como caracterizar as frequências que aparecem na imagem.

3.2.3. Análise de Área

A superfície de um objecto, quando observada em detalhe, apresenta irregularidades. O acabamento superficial é uma característica fundamental de peças que sejam sujeitas a desgaste, atrito, corrosão, resistência à fadiga, transmissão de calor, escoamento de líquidos, etc. É também muito importante para objectos cujas propriedades específicas como, por exemplo, ópticas, sejam determinantes, como no caso dos instrumentos de medição. O acabamento superficial é medido através da rugosidade superficial que é função do tipo de acabamento da máquina, ferramenta ou processo de fabrico utilizado. [14]

Na análise dos desvios da superfície real em relação à superfície geométrica (ideal, de projecto), pode-se distinguir os seguintes erros:

- Erros macro-geométricos ou erros de forma: podem ser medidos com instrumentos de medição convencionais;

- Erros micro-geométricos: podem ser medidos somente com instrumentos especiais tais como rugosímetros, perfilómetros, etc. Estes instrumentos podem ser ópticos, a laser ou electromecânicos.

Como se pode observar na Figura 3.12, quando se mede a rugosidade, o perfil da peça obtido é composto pela soma da rugosidade e da ondulação:

- Rugosidade superficial ou textura primária: é o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento semelhantes à sua amplitude; as frequências destas ondas são bastante elevadas;
- Ondulações ou textura secundária: é o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento bem maior que sua amplitude; a frequência destas ondas é pequena.

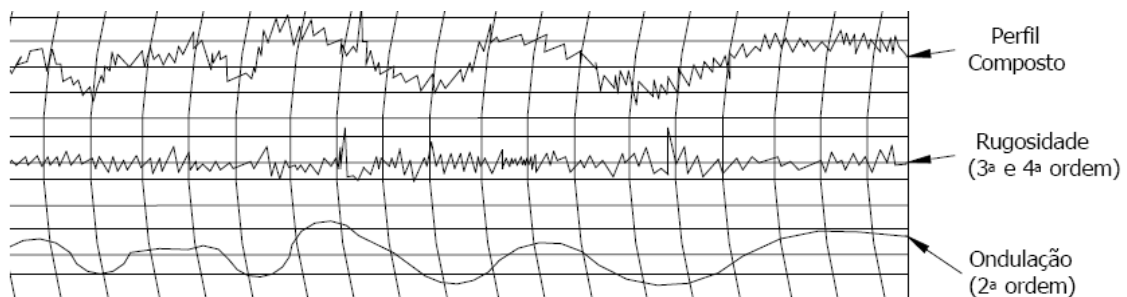
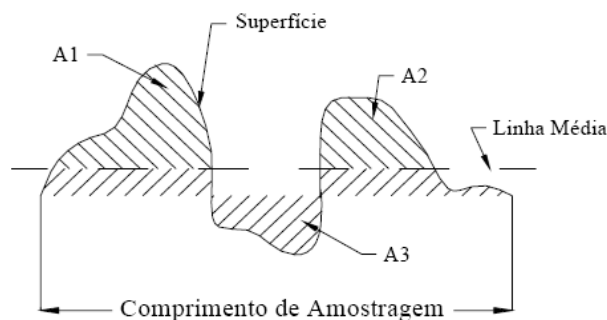


Figura 3.12 – Resultado de uma medição de rugosidade.

Para a medição da rugosidade, esta deve ser separada da ondulação e dos desvios macro-geométricos, separação esta que é realizada através de métodos de filtragem da imagem.

Nos sistemas de medição da rugosidade superficial que utilizam o método da linha média, todas as grandezas são definidas a partir de uma linha de referência, a linha média, representada na Figura 3.13. Esta é definida como uma linha disposta paralelamente à direcção geral do perfil, dentro do comprimento de amostragem, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendida entre ela e o perfil efectivo seja igual à soma das áreas inferiores, $A_1 + A_2 = A_3$.



A1 - A2 - Área acima da linha média

A3 - Área abaixo da linha média

Figura 3.13 – Conceito da linha média.

Entre os vários parâmetros que existem para avaliação da rugosidade média, o mais utilizado é o R_a que se expressa em unidades de comprimento (μm ou nm). É definido como a média aritmética dos valores absolutos dos afastamentos de todos os pontos do perfil de rugosidade, $h(x)$, em relação à linha média, dentro do comprimento de amostragem, L . [13] [14]

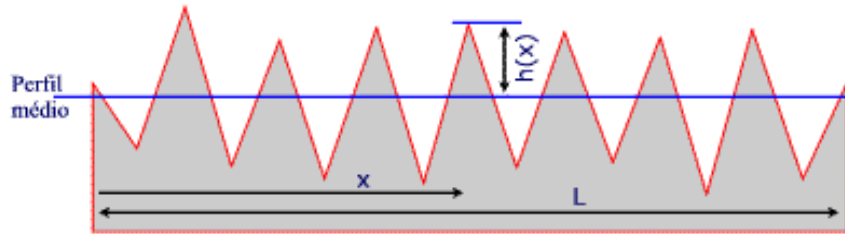


Figura 3.14 – Variáveis utilizadas no cálculo de R_a : $h(x)$ e L (tomando como x a direcção geral do perfil).

As variáveis utilizadas no cálculo de R_a , assim como a linha média, estão representadas na Figura 3.14. Na Figura 3.15 demonstra-se o valor de R_a como uma recta constante horizontal.

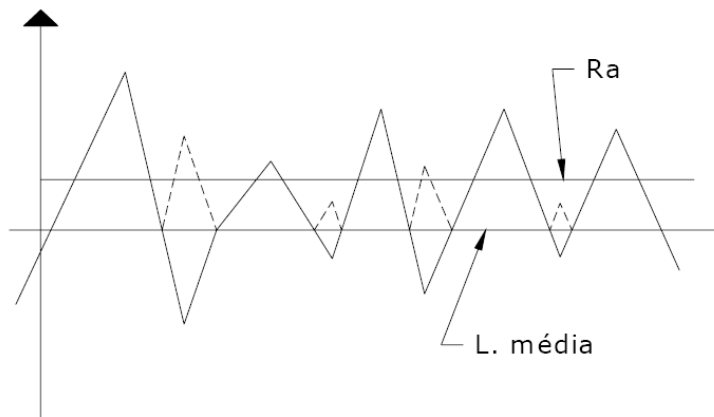


Figura 3.15 – Representação esquemática da rugosidade média, R_a .

A rugosidade média R_a é dada pela expressão:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx \quad (\text{Equação 3.1})$$

ou, aproximadamente,

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i(x)| \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde $h_i(x)$ é o afastamento de um determinado ponto i da superfície e n é o número total de pontos considerados.

Apesar de muito utilizado, R_a é um valor médio, podendo às vezes não dar indicação directa do estado da superfície. Em determinadas aplicações específicas pode ser mais útil utilizar outros parâmetros de rugosidade.

O desvio médio quadrático, R_q ou RMS (*Root Mean Square*), pode ser definido pela expressão:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h(x)|^2 dx} \quad (\text{Equação 3.3})$$

ou, aproximadamente,

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i(x)|^2} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Neste parâmetro, a elevação ao quadrado aumenta o efeito das irregularidades que se afastam da média.

O *software* utilizado já contém várias funções de análise superficial que podem ser aplicadas nas imagens obtidas através de AFM. Neste trabalho recolheram-se os valores das rugosidades R_a e RMS e das alturas médias e máximas dos picos das imagens completas (respectivamente: *Area Ra*, *Area RMS*, *Avg. Height* e *Max. Range*). A Figura 3.16 mostra como o *software* do AFM apresenta o resultado da análise de rugosidades e alturas de uma das amostras estudadas.

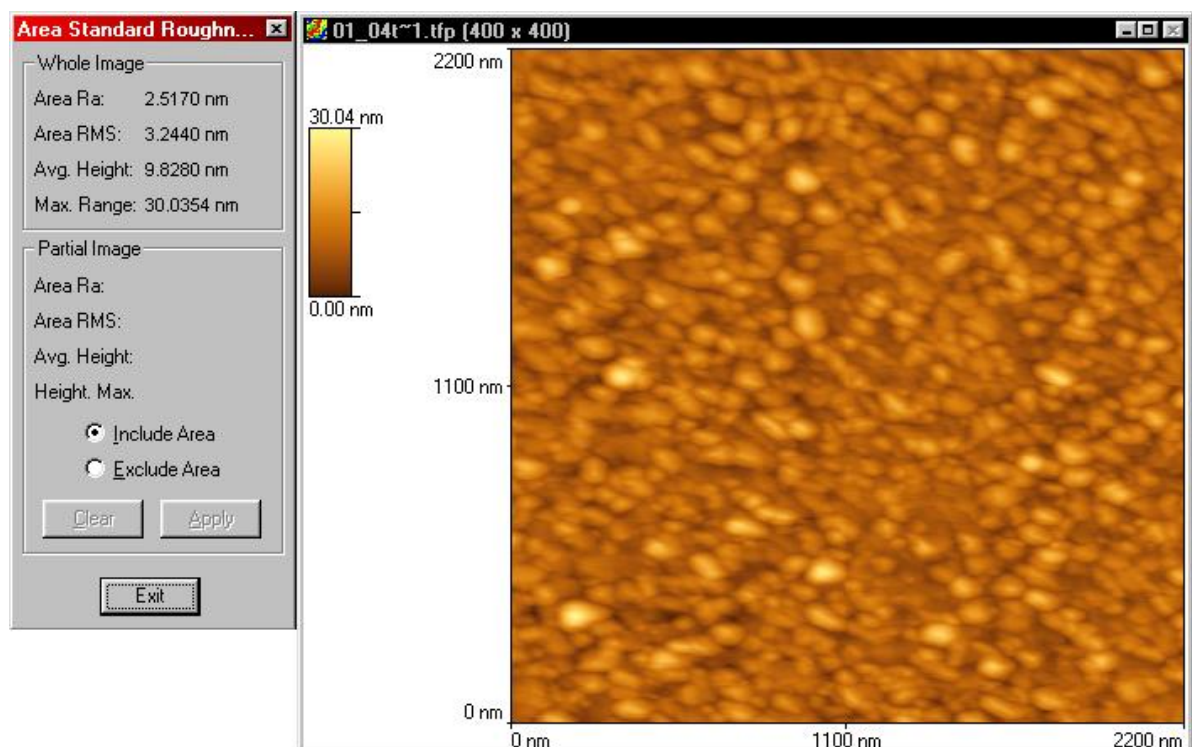


Figura 3.16 – Análise de área do ficheiro 04_tial_v_01.

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores obtidos para as amostras analisadas.

Amostra	Aresta nm	Área nm ²	Análise de área			
			Área Ra nm	Área RMS nm	Alt. Méd. nm	Alt. Máx. nm
01_tial_si_rec	1000	1,00E+06	3,14	4,16	8,90	31,64
01_tial_si_rec	2200	4,84E+06	8,02	10,07	29,83	70,46
01_tial_v	1000	1,00E+06	2,70	3,47	11,91	25,70
01_tial_v	1496	2,24E+06	2,91	3,70	9,94	26,19
01_tial_v	2200	4,84E+06	2,97	3,79	13,21	29,73
02_alti_si_rec	1100	1,21E+06	2,70	3,43	14,01	28,25
02_alti_si_rec	1452	2,11E+06	4,66	5,82	21,85	44,31
02_alti_si_rec	2200	4,84E+06	3,25	4,10	15,97	34,66
02_alti_v	1000	1,00E+06	2,31	2,93	11,51	24,21
02_alti_v	1914	3,66E+06	2,39	3,03	12,68	29,43
02_alti_v	2200	4,84E+06	2,34	2,95	10,35	23,59
03_tial_si	1000	1,00E+06	0,76	0,95	3,54	7,57
03_tial_si	2200	4,84E+06	0,82	1,04	3,85	9,17
03_tial_v	1000	1,00E+06	0,84	1,06	3,80	8,19
03_tial_v	2200	4,84E+06	0,65	0,83	2,99	8,52
04_tial_al	1000	1,00E+06	3,82	4,84	19,98	37,57
04_tial_al	2200	4,84E+06	5,00	6,44	27,08	56,30
04_tial_si	1000	1,00E+06	1,97	2,54	8,58	20,79
04_tial_si	1474	2,17E+06	1,96	2,49	7,58	20,63
04_tial_si	1947	3,79E+06	1,96	2,49	8,28	23,00
04_tial_si	2200	4,84E+06	2,08	2,63	8,92	27,53
04_tial_v	1000	1,00E+06	2,40	3,08	11,37	26,06
04_tial_v	2200	4,84E+06	2,49	3,21	10,18	30,35
05_alti_al	1000	1,00E+06	4,07	5,19	21,65	41,22
05_alti_al	2200	4,84E+06	4,23	5,68	20,62	55,41
05_alti_si	500	2,50E+05	2,08	2,63	11,02	20,06
05_alti_si	1000	1,00E+06	2,41	3,05	12,10	24,85
05_alti_si	1320	1,74E+06	2,40	3,01	11,45	24,63
05_alti_si	2200	4,84E+06	2,58	3,26	12,51	30,42
05_alti_v	428	1,83E+05	1,51	1,94	7,14	15,31
05_alti_v	500	2,50E+05	1,66	2,12	8,23	17,21
05_alti_v	1000	1,00E+06	1,72	2,21	8,84	21,23
05_alti_v	2200	4,84E+06	2,94	3,72	14,68	33,14
06_tial_al	1000	1,00E+06	3,91	5,01	20,45	38,42
06_tial_al	2200	4,84E+06	7,66	9,92	43,91	92,18
06_tial_si	1000	1,00E+06	4,61	5,77	21,18	45,08
06_tial_si	2200	4,84E+06	5,96	7,49	29,20	57,00
06_tial_v	1000	1,00E+06	4,02	5,20	19,54	42,61
06_tial_v	1650	2,72E+06	4,33	5,43	19,56	41,20
06_tial_v	2200	4,84E+06	4,93	6,25	23,92	53,44
07_alti_al	1000	1,00E+06	5,39	6,81	26,90	47,82
07_alti_al	2200	4,84E+06	9,71	12,31	46,24	94,56
07_alti_si	1000	1,00E+06	4,40	5,54	25,28	43,45
07_alti_si	2200	4,84E+06	5,36	6,71	25,60	48,55
07_alti_v	1000	1,00E+06	3,40	4,29	15,70	32,69
07_alti_v	2200	4,84E+06	4,02	5,03	19,19	38,58
09_cual_al	500	2,50E+05	2,18	2,71	11,27	18,92
09_cual_al	1441	2,08E+06	6,76	8,81	33,81	68,88
09_cual_al	2200	4,84E+06	7,67	10,12	40,65	89,64
09_cual_si	1000	1,00E+06	5,32	6,74	27,80	49,71
09_cual_si	2200	4,84E+06	6,91	8,63	35,98	68,60
09_cual_v	1000	1,00E+06	7,75	9,99	40,59	74,90
09_cual_v	2200	4,84E+06	11,05	13,88	54,35	97,97
11_tial_si	601	3,61E+05	3,18	3,95	13,65	25,21
11_tial_si	726	5,27E+05	3,02	3,89	15,89	32,44
11_tial_si	2200	4,84E+06	3,44	4,34	19,97	41,22
11_tial_v	1000	1,00E+06	3,03	3,90	12,65	29,92
11_tial_v	1507	2,27E+06	2,29	2,95	10,32	19,80
11_tial_v	1540	2,37E+06	2,03	2,62	11,19	19,98
11_tial_v	2200	4,84E+06	2,83	3,58	11,97	28,34
12_alti_si	1000	1,00E+06	2,46	3,09	11,73	23,99
12_alti_si	1650	2,72E+06	2,57	3,32	15,37	29,66
12_alti_si	2200	4,84E+06	2,87	3,78	13,49	35,30
12_alti_v	1000	1,00E+06	2,12	2,69	11,13	21,70
12_alti_v	2200	4,84E+06	2,79	3,73	17,58	43,73
13_tial_si	1000	1,00E+06	5,42	6,93	31,25	53,56
13_tial_si	2200	4,84E+06	6,23	7,84	35,45	64,08
13_tial_v	847	7,17E+05	4,19	5,57	23,15	46,75
13_tial_v	1000	1,00E+06	6,25	8,01	32,36	58,81
13_tial_v	1353	1,83E+06	5,73	7,39	31,22	54,77
13_tial_v	2200	4,84E+06	6,71	8,51	35,35	64,30
14_alti_v	1000	1,00E+06	1,58	2,11	9,18	20,18
14_alti_v	2200	4,84E+06	2,61	3,92	12,99	43,88

Tabela 3.2 – Resultados das medidas da análise de área.

3.2.4. Análise de Grão

Usando a analogia de uma inundação de água sobre uma paisagem, os grãos são as ilhas que ficam quando a água cobre a paisagem até uma determinada altura e os poros são tudo o que fica abaixo do nível da água.

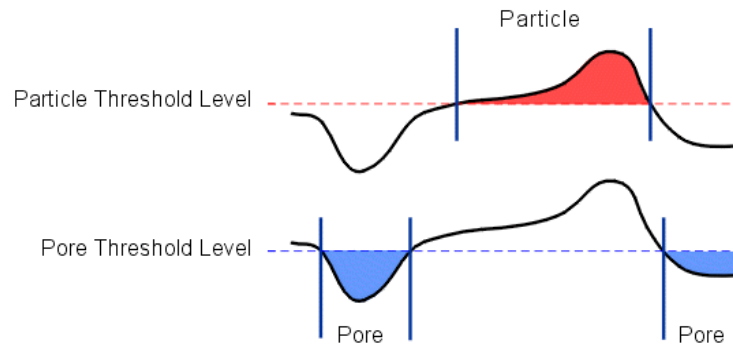


Figura 3.17 – Definição de grão.

A Figura 3.17 exemplifica esta definição: acima da linha vermelha, considera-se que o material existente constitui os grãos, abaixo da linha azul, consideram-se que estão os buracos, e na zona entre estas duas linhas é a zona limite entre ambas.

Grãos vizinhos podem ter fronteiras comuns, sendo necessária a análise de grão para a distinção dos grãos nesses casos.

Para a utilização das funções do *software* relativas à análise de grão, é primeiro necessário fazer o reconhecimento dos grãos. Este pode ser feito utilizando dois métodos: por corte em Z (da analogia com o nível da água) ou por declive (respectivamente, *by Z Threshold* e *by slope*). Para o reconhecimento de grão por corte em Z, define-se uma determinada cota (valor de Z) acima da qual o material detectado é considerado como grãos, sendo esta técnica a mais indicada quando as superfícies são planas. O reconhecimento por declive tem em conta o declive da superfície na determinação dessa linha limite, mesmo que esta não seja horizontal. Além disto, na definição de grão por declive é possível ajustar o grau de suavização a ser aplicado no processo, para redução do efeito do ruído e outros sinais indesejáveis (*Smooth*). [13]

O *software* utilizado permite ainda especificar o tamanho de grão mínimo a ser considerado, de modo que grãos menores que este valor não são contados na análise (*Smallest Grain*), permitindo uma discriminação dos grãos por tamanho.

Depois de escolhidas as definições e o tamanho mínimo de grão, inicia-se a análise. Enquanto o cálculo é efectuado, cada grão detectado é assinalado, desde que cumpra os requisitos escolhidos, e, simultaneamente, são apresentados histogramas e informações globais de grão.

Neste estudo, utilizou-se o reconhecimento de grão por declive com um grau de suavização igual a 1 sem indicar um tamanho mínimo de grão, sendo este valor dependente do tamanho de cada imagem a analisar, e excluindo os grãos de limite assinalando a respectiva opção (*Exclude Boundary Grains*). A forma como o *software* apresenta o resultado para cada imagem é mostrada na Figura 3.18. Juntamente com uma imagem da superfície com os grãos apresentados em verde, são fornecidas também as informações relativas ao volume, área, perímetro e contagem dos grãos detectados (respectivamente, *Volume*, *Area*, *Perimeter* e *Grains found*).

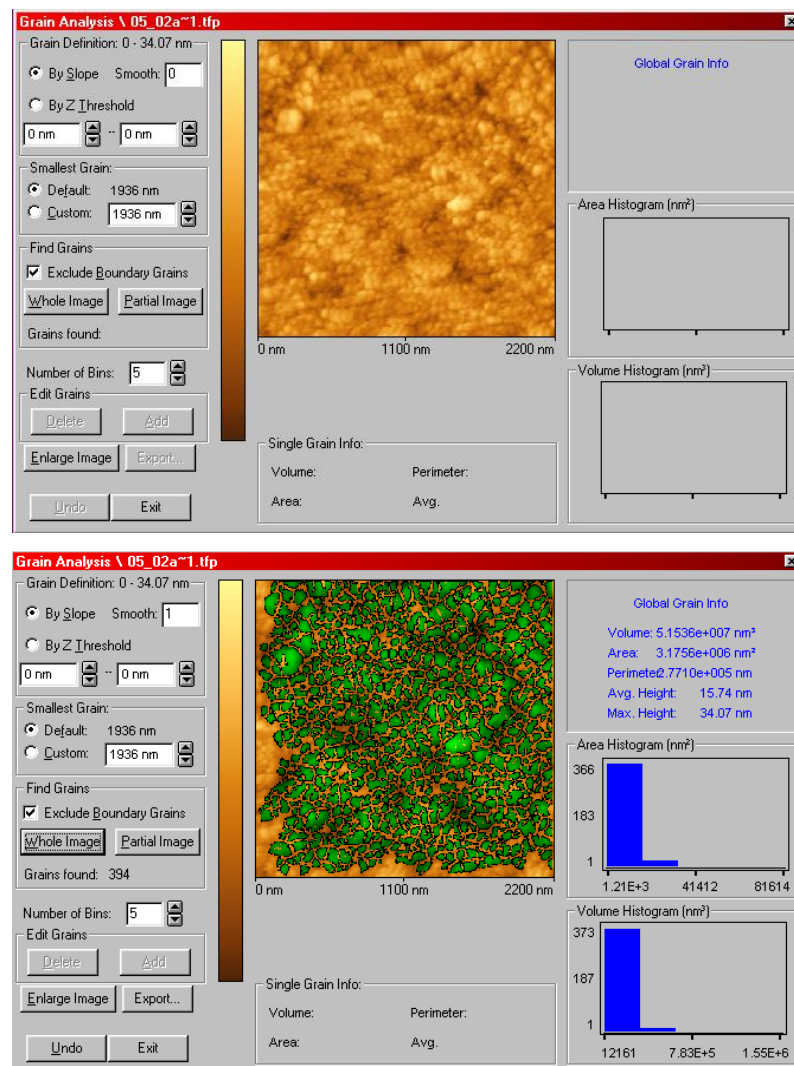


Figura 3.18 – Apresentação do estudo de grão do ficheiro 02_alti_si_rec_05 antes e depois da realização da análise.

Este procedimento foi repetido para todas as amostras medidas e o resumo dos valores obtidos é apresentado na Tabela 3.3, onde temos os resultados das contagens de grão e as respectivas informações sobre os perímetros, áreas e volumes dos grãos discriminados para cada imagem.

Amostra	Aresta nm	Área nm ²	Análise de grão			
			N.º grãos n	Volume nm ³	Área nm ²	Perímetro nm
01_tial_si_rec	1000	1,00E+06	85	6,01E+06	6,25E+05	7,92E+04
01_tial_si_rec	2200	4,84E+06	145	1,01E+08	3,26E+06	2,14E+05
01_tial_v	1000	1,00E+06	63	7,78E+06	6,27E+05	8,72E+04
01_tial_v	1496	2,24E+06	97	1,57E+07	1,49E+06	1,30E+05
01_tial_v	2200	4,84E+06	195	5,04E+07	3,21E+06	2,27E+05
02_alti_si_rec	1100	1,21E+06	170	1,22E+07	8,34E+05	1,09E+05
02_alti_si_rec	1452	2,11E+06	261	3,22E+07	1,44E+06	1,67E+05
02_alti_si_rec	2200	4,84E+06	397	5,21E+07	3,10E+06	2,86E+05
02_alti_v	1000	1,00E+06	125	7,98E+06	6,68E+05	8,98E+04
02_alti_v	1914	3,66E+06	264	3,22E+07	2,39E+06	2,05E+05
02_alti_v	2200	4,84E+06	457	3,35E+07	3,02E+06	2,92E+05
03_tial_si	1000	1,00E+06	219	2,28E+06	6,08E+05	1,17E+05
03_tial_si	2200	4,84E+06	688	1,15E+07	2,75E+06	3,04E+05
03_tial_v	1000	1,00E+06	149	2,47E+06	6,13E+05	1,04E+05
03_tial_v	2200	4,84E+06	324	9,68E+06	3,01E+06	2,70E+05
04_tial_al	1000	1,00E+06	77	1,17E+07	5,89E+05	7,50E+04
04_tial_al	2200	4,84E+06	156	8,53E+07	3,03E+06	2,18E+05
04_tial_si	1000	1,00E+06	136	6,97E+06	6,66E+05	1,03E+05
04_tial_si	1474	2,17E+06	180	1,24E+07	1,53E+06	1,45E+05
04_tial_si	1947	3,79E+06	248	2,30E+07	2,61E+06	2,05E+05
04_tial_si	2200	4,84E+06	377	4,95E+07	3,23E+06	2,62E+05
04_tial_v	1000	1,00E+06	110	7,51E+06	6,33E+05	8,24E+04
04_tial_v	2200	4,84E+06	360	3,61E+07	3,28E+06	2,62E+05
05_alti_al	1000	1,00E+06	100	1,35E+07	6,17E+05	8,45E+04
05_alti_al	2200	4,84E+06	265	6,62E+07	3,09E+06	2,47E+05
05_alti_si	500	2,50E+05	70	1,85E+06	1,62E+05	4,08E+04
05_alti_si	1000	1,00E+06	182	8,76E+06	6,88E+05	1,01E+05
05_alti_si	1320	1,74E+06	255	1,47E+07	1,21E+06	1,51E+05
05_alti_si	2200	4,84E+06	467	4,08E+07	3,04E+06	2,93E+05
05_alti_v	428	1,83E+05	66	8,23E+05	1,12E+05	3,66E+04
05_alti_v	500	2,50E+05	81	1,33E+06	1,57E+05	4,61E+04
05_alti_v	1000	1,00E+06	172	6,17E+06	6,67E+05	1,01E+05
05_alti_v	2200	4,84E+06	297	4,76E+07	3,07E+06	2,64E+05
06_tial_al	1000	1,00E+06	46	1,01E+07	4,83E+05	5,27E+04
06_tial_al	2200	4,84E+06	104	1,36E+08	3,05E+06	1,85E+05
06_tial_si	1000	1,00E+06	64	1,01E+07	4,65E+05	6,59E+04
06_tial_si	2200	4,84E+06	125	9,66E+07	3,18E+06	2,12E+05
06_tial_v	1000	1,00E+06	66	1,25E+07	6,16E+05	7,74E+04
06_tial_v	1650	2,72E+06	96	3,32E+07	1,63E+06	1,23E+05
06_tial_v	2200	4,84E+06	158	8,35E+07	3,32E+06	2,17E+05
07_alti_al	1000	1,00E+06	84	1,66E+07	6,02E+05	7,52E+04
07_alti_al	2200	4,84E+06	143	1,57E+08	3,26E+06	1,93E+05
07_alti_si	1000	1,00E+06	66	1,62E+07	6,25E+05	7,42E+04
07_alti_si	2200	4,84E+06	106	8,28E+07	3,12E+06	1,97E+05
07_alti_v	1000	1,00E+06	73	9,64E+06	5,92E+05	7,23E+04
07_alti_v	2200	4,84E+06	128	6,10E+07	3,05E+06	1,98E+05
09_cual_al	500	2,50E+05	83	1,86E+06	1,60E+05	4,11E+04
09_cual_al	1441	2,08E+06	216	4,58E+07	1,33E+06	1,59E+05
09_cual_al	2200	4,84E+06	222	1,22E+08	2,91E+06	2,51E+05
09_cual_si	1000	1,00E+06	58	1,83E+07	6,46E+05	6,71E+04
09_cual_si	2200	4,84E+06	162	1,26E+08	3,36E+06	2,08E+05
09_cual_v	1000	1,00E+06	37	2,26E+07	5,48E+05	4,91E+04
09_cual_v	2200	4,84E+06	93	1,88E+08	3,34E+06	1,91E+05
11_tial_si	601	3,61E+05	31	2,24E+06	1,53E+05	2,62E+04
11_tial_si	726	5,27E+05	55	5,58E+06	3,40E+05	4,94E+04
11_tial_si	2200	4,84E+06	250	6,64E+07	3,16E+06	2,40E+05
11_tial_v	1000	1,00E+06	54	6,63E+06	5,03E+05	6,18E+04
11_tial_v	1507	2,27E+06	65	1,26E+07	1,19E+06	1,02E+05
11_tial_v	1540	2,37E+06	146	1,81E+07	1,57E+06	1,46E+05
11_tial_v	2200	4,84E+06	250	4,11E+07	3,24E+06	2,40E+05
12_alti_si	1000	1,00E+06	89	7,96E+06	6,58E+05	9,71E+04
12_alti_si	1650	2,72E+06	165	3,11E+07	1,95E+06	1,63E+05
12_alti_si	2200	4,84E+06	214	4,66E+07	3,28E+06	2,25E+05
12_alti_v	1000	1,00E+06	125	7,06E+06	6,13E+05	1,01E+05
12_alti_v	2200	4,84E+06	307	5,82E+07	3,18E+06	2,63E+05
13_tial_si	1000	1,00E+06	60	2,24E+07	6,99E+05	7,42E+04
13_tial_si	2200	4,84E+06	200	1,27E+08	3,42E+06	2,04E+05
13_tial_v	847	7,17E+05	37	9,65E+06	4,10E+05	3,93E+04
13_tial_v	1000	1,00E+06	44	2,16E+07	6,54E+05	5,67E+04
13_tial_v	1353	1,83E+06	62	3,94E+07	1,22E+06	8,71E+04
13_tial_v	2200	4,84E+06	129	1,27E+08	3,44E+06	1,82E+05
14_alti_v	1000	1,00E+06	137	5,87E+06	6,19E+05	1,08E+05
14_alti_v	2200	4,84E+06	354	4,20E+07	3,07E+06	2,65E+05

Tabela 3.3 – Resultados das medidas da análise de grão.

3.2.5. Perfil superficial

O *software* de análise tem ainda uma ferramenta que permite estudar os perfis do relevo das amostras medidas e assim obter medidas quantitativas de picos, buracos ou outros objectos observados. A linha de perfil pode ser horizontal, vertical ou variável. As linhas horizontais e verticais são obtidas ao longo de toda a imagem, enquanto as variáveis podem ser desenhadas segundo qualquer ângulo e comprimento, conforme demonstra a Figura 3.19. [13]

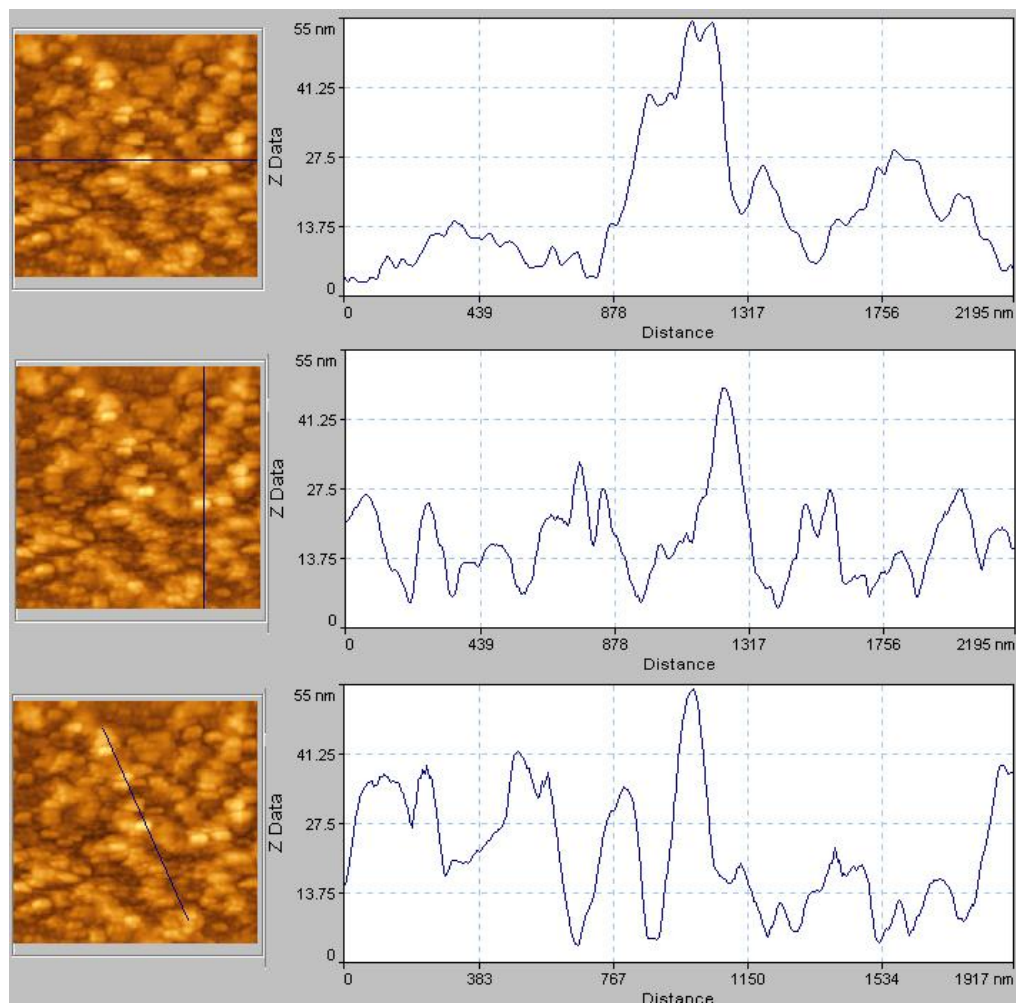


Figura 3.19 – Perfil da superfície 01_tial_si_rec_09 segundo três linhas: horizontal, vertical e variável.

Esta função de medida de linha, ou *Line Measure*, permite também obter a partir de um perfil de corte as coordenadas X, Y e Z para qualquer ponto desse perfil, assim como a distância e o ângulo entre dois pontos, como mostra o exemplo da imagem em estudo. Como se observa na Figura 3.20, é possível obter três linhas do mesmo tipo em simultâneo no mesmo gráfico e suas respectivas informações.

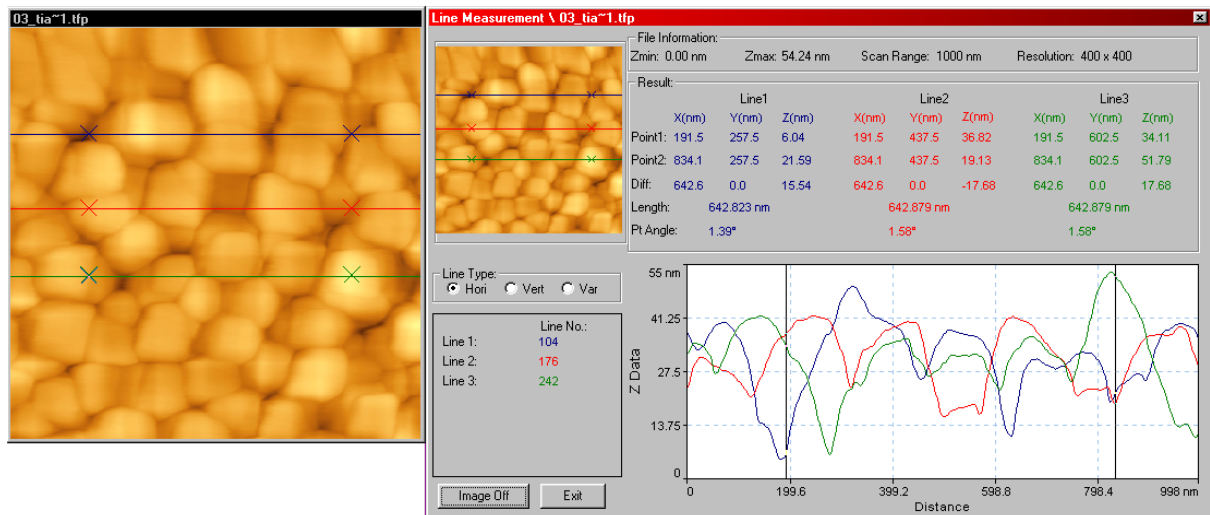


Figura 3.20 – Perfil da imagem 13_tialn_si_03 com informação para três linhas escolhidas.

Outras informações que podem ser extraídas são as distâncias entre picos vizinhos e os ângulos entre picos e buracos adjacentes. No lado esquerdo da Figura 3.21 observa-se como esta ferramenta fornece estes valores e os apresenta em histogramas. Estes contêm a distribuição de espaçamento de picos e a distribuição de ângulo entre picos e buracos, além de fornecer ainda os seus valores médios.

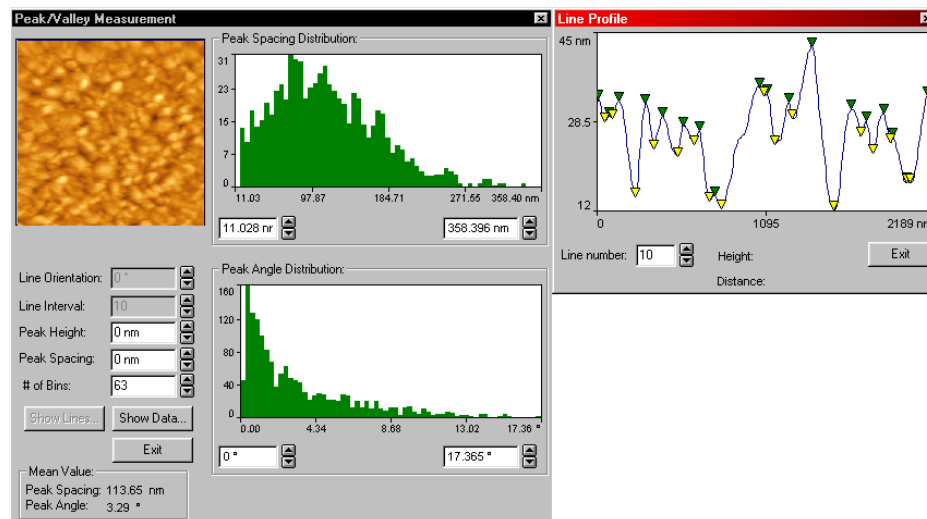


Figura 3.21 – Análise de picos e buracos e perfil de uma linha.

Pode-se ainda definir os valores mínimos de altura e espaçamento para os quais se considera a existência de um pico (*Peak Height* e *Peak Spacing*, respectivamente) e o número de colunas dos histogramas (*Number of Bins*). Quando se procede à análise, os picos e os buracos que obedecem aos critérios definidos pelo utilizador são marcados e usados nos cálculos pretendidos, como se pode ver no lado direito da Figura 3.21.

4. Resultados da caracterização dos filmes por AFM

O objectivo principal deste trabalho consiste na comparação das características topográficas dos filmes com gradiente de composição em profundidade, salientando as diferenças superficiais observadas quando depositamos o mesmo filme em substratos diferentes, quando se inverte a ordem de deposição dos elementos, quando os filmes são obtidos ou não em descargas reactivas com N, e ainda quando a espessura dos filmes é alterada.

As comparações são feitas entre filmes produzidos nas mesmas condições de descarga, de modo que só haja variação de um dos parâmetros.

As diferenças topográficas entre os filmes só são mais evidentes em imagens com uma ampliação maior, de forma a permitir uma observação mais detalhada da superfície. Após a observação e análise de um conjunto de imagens com diferentes resoluções, desde os 500 nm x 500 nm aos 100 μ m x 100 μ m, de uma amostragem dos filmes, optou-se pelo estudo de imagens com resolução de 2.200 nm x 2.200 nm por se tratar de uma resolução que caracteriza de forma clara as diferenças morfológicas entre os filmes e proporciona uma amostragem estatística razoável de informação topográfica para a determinação de alguns parâmetros superficiais.

As características topográficas são avaliadas através da análise dos resultados. Estes prendem-se pela comparação qualitativa das alturas típicas (altura média e altura máxima da superfície da amostra), dos parâmetros de rugosidade (Ra e RMS) e do número de grãos encontrados na área em análise que, para todas as amostras comparadas, foi de 2.200 nm x 2.200 nm.

Na tabela 4.1 temos os valores médios dos resultados provenientes das imagens obtidas para medidas realizadas com a mesma área, 2.200 nm x 2.200 nm. Estes valores foram extraídos das tabelas 3.2 e 3.3 onde estão representados os valores médios das amostras medidas.

Do ponto de vista quantitativo, foram ainda elaboradas 3 tabelas com a variação dos parâmetros estudados em função das alterações efectuadas: alteração do substrato do vidro para o Silício (Tabela 4.2), alteração do substrato do vidro para o Alumínio (Tabela 4.3) e alteração da ordem de deposição de metal com e sem a introdução de Azoto no filme (Tabela 4.4). Estas tabelas foram elaboradas a partir dos dados da Tabela 4.1, para as medidas de

2.200 nm x 2.200 nm, e permitiram obter algumas conclusões e sistematizar a apresentação dos resultados.

	Amostra	Aresta nm	Análise de área				Alt. Méd. nm	Alt. Máx. nm	Análise de grão			
			Área nm ²	Área Ra nm	Área RMS nm				N.º n	Volume nm ³	Área nm ²	Perímetro nm
1	01_tial_si_rec	2200	4,84E+06	8,02	10,07	29,83	70,46	145	1,01E+08	3,26E+06	2,14E+05	
2	01_tial_v	2200	4,84E+06	2,97	3,79	13,21	29,73	195	5,04E+07	3,21E+06	2,27E+05	
3	02_alti_si_rec	2200	4,84E+06	3,25	4,1	15,97	34,66	397	5,21E+07	3,10E+06	2,86E+05	
4	02_alti_v	2200	4,84E+06	2,34	2,95	10,35	23,59	457	3,35E+07	3,02E+06	2,92E+05	
5	03_tial_si	2200	4,84E+06	0,82	1,04	3,85	9,17	688	1,15E+07	2,75E+06	3,04E+05	
6	03_tial_v	2200	4,84E+06	0,65	0,83	2,99	8,52	324	9,68E+06	3,01E+06	2,70E+05	
7	04_tial_al	2200	4,84E+06	5,00	6,44	27,08	56,3	156	8,53E+07	3,03E+06	2,18E+05	
8	04_tial_si	2200	4,84E+06	2,08	2,63	8,92	27,53	377	4,95E+07	3,23E+06	2,62E+05	
9	04_tial_v	2200	4,84E+06	2,49	3,21	10,18	30,35	360	3,61E+07	3,28E+06	2,62E+05	
10	05_alti_al	2200	4,84E+06	4,23	5,68	20,62	55,41	265	6,62E+07	3,09E+06	2,47E+05	
11	05_alti_si	2200	4,84E+06	2,58	3,26	12,51	30,42	467	4,08E+07	3,04E+06	2,93E+05	
12	05_alti_v	2200	4,84E+06	2,94	3,72	14,68	33,14	297	4,76E+07	3,07E+06	2,64E+05	
13	06_tial_al	2200	4,84E+06	7,66	9,92	43,91	92,18	104	1,36E+08	3,05E+06	1,85E+05	
14	06_tial_si	2200	4,84E+06	5,96	7,49	29,2	57	125	9,66E+07	3,18E+06	2,12E+05	
15	06_tial_v	2200	4,84E+06	4,93	6,25	23,92	53,44	158	8,35E+07	3,32E+06	2,17E+05	
16	07_alti_al	2200	4,84E+06	9,71	12,31	46,24	94,56	143	1,57E+08	3,26E+06	1,93E+05	
17	07_alti_si	2200	4,84E+06	5,36	6,71	25,6	48,55	106	8,28E+07	3,12E+06	1,97E+05	
18	07_alti_v	2200	4,84E+06	4,02	5,03	19,19	38,58	128	6,10E+07	3,05E+06	1,98E+05	
19	09_cual_al	2200	4,84E+06	7,67	10,12	40,65	89,64	222	1,22E+08	2,91E+06	2,51E+05	
20	09_cual_si	2200	4,84E+06	6,91	8,63	35,98	68,6	162	1,26E+08	3,36E+06	2,08E+05	
21	09_cual_v	2200	4,84E+06	11,05	13,88	54,35	97,97	93	1,88E+08	3,34E+06	1,91E+05	
22	11_tial_si	2200	4,84E+06	3,44	4,34	19,97	41,22	250	6,64E+07	3,16E+06	2,40E+05	
23	11_tial_v	2200	4,84E+06	2,83	3,58	11,97	28,34	250	4,11E+07	3,24E+06	2,40E+05	
24	12_alti_si	2200	4,84E+06	2,87	3,78	13,49	35,3	214	4,66E+07	3,28E+06	2,25E+05	
25	12_alti_v	2200	4,84E+06	2,79	3,73	17,58	43,73	307	5,82E+07	3,18E+06	2,63E+05	
26	13_tial_si	2200	4,84E+06	6,23	7,84	35,45	64,08	200	1,27E+08	3,42E+06	2,04E+05	
27	13_tial_v	2200	4,84E+06	6,71	8,51	35,35	64,3	129	1,27E+08	3,44E+06	1,82E+05	
28	14_alti_si	2200	4,84E+06	2,71	3,29	12,99	34,78	350	4,72E+07	3,23E+06	2,66E+05	
29	14_alti_v	2200	4,84E+06	1,28	1,85	10,1	23,25	354	4,20E+07	3,07E+06	2,65E+05	

Tabela 4.1 - Resultados das medidas da análise de área e de grão para as imagens de 2.200nmx2.220nm.

Alteração de substrato do Vidro → Si											
	Amostra	Análise de área				Análise de grão				Área nm ²	Perímetro nm
		Área Ra nm	Área RMS nm	Alt. Méd. nm	Alt. Máx. nm	N.º grãos n	Volume nm ³				
1	01TiAl	170%	166%	126%	137%	-26%	100%			2%	-6%
2	02AlTi	39%	39%	54%	47%	-13%	56%			3%	-2%
3	03TiAl	26%	25%	29%	8%	112%	19%			-9%	13%
4	04TiAl	-16%	-18%	-12%	-9%	5%	37%			-2%	0%
5	05AlTi	-12%	-12%	-15%	-8%	57%	-14%			-1%	11%
6	06TiAl	21%	20%	22%	7%	-21%	16%			-4%	-2%
7	07AlTi	33%	33%	33%	26%	-17%	36%			2%	-1%
8	09CuAl	-37%	-38%	-34%	-30%	74%	-33%			1%	9%
9	11TiAl	22%	21%	67%	45%	0%	62%			-2%	0%
10	12AlTi	3%	1%	-23%	-19%	-30%	-20%			3%	-14%
11	13TiAl:N	-7%	-8%	0%	0%	55%	0%			-1%	12%
12	14AlTi:N	112%	78%	29%	50%	-1%	12%			5%	0%

Tabela 4.2 – Variação dos parâmetros estudados com a alteração do substrato de vidro para Silício.

Alteração de substrato do Vidro → Al		Análise de área			Análise de grão				
	Amostra	Área Ra	Área RMS	Alt. Méd.	Alt. Máx.	N.º grãos	Volume	Área	Perímetro
		nm	nm	nm	nm	n	nm ³	nm ²	nm
1	04TiAl	101%	101%	166%	86%	-57%	136%	-8%	-17%
2	05AlTi	44%	53%	40%	67%	-11%	39%	1%	-6%
3	06TiAl	55%	59%	84%	72%	-34%	63%	-8%	-15%
4	07AlTi	142%	145%	141%	145%	12%	157%	7%	-3%
5	09CuAl	-31%	-27%	-25%	-9%	139%	-35%	-13%	31%

Tabela 4.3 - Variação dos parâmetros estudados com a alteração do substrato de vidro para Alumínio.

		Análise de área			Análise de grão				
		Área Ra	Área RMS	Alt. Méd.	Alt. Máx.	N.º grãos	Volume	Área	Perímetro
		nm	nm	nm	nm	n	nm ³	nm ²	nm
1	Si (01TiAl → 02AlTi)	-59%	-59%	-46%	-51%	174%	-48%	-5%	34%
2	Vidro (01TiAl → 02AlTi)	27%	28%	28%	26%	-57%	50%	6%	-22%
3	Si (11TiAl → 12AlTi)	-17%	-13%	-32%	-14%	-14%	-30%	4%	-6%
4	Vidro (11TiAl → 12AlTi)	-1%	4%	47%	54%	23%	42%	-2%	10%
5	Si (13TiAl:N → 14AlTi:N)	-57%	-58%	-63%	-46%	75%	-63%	-6%	30%
6	Vidro (13TiAl:N → 14AlTi:N)	-81%	-78%	-71%	-64%	174%	-67%	-11%	46%
7	Si (11TiAl → 13TiAl:N)	81%	81%	78%	55%	-20%	91%	8%	-15%
8	Vidro (11TiAl → 13TiAl:N)	137%	138%	195%	127%	-48%	209%	6%	-24%
9	Si (12AlTi → 14AlTi:N)	-6%	-13%	-4%	-1%	64%	1%	-2%	18%
10	Vidro (12AlTi → 14AlTi:N)	-54%	-50%	-43%	-47%	15%	-28%	-3%	1%

Tabela 4.4 - Variação dos parâmetros estudados com a alteração da ordem de deposição do metal e com a introdução de Azoto no filme.

O efeito do substrato é evidente nos filmes com gradiente estudados quando comparados os resultados com os dos filmes sem gradiente, como pode ser observado nos filmes 04TiAl e 05AlTi depositados sobre Al, Si e vidro. Nestes casos verifica-se que os filmes depositados sobre Al são sempre os que apresentam maiores valores de rugosidade, maiores alturas típicas e menos grãos encontrados. Os depositados sobre Si apresentam valores mais baixos de rugosidade e alturas típicas e maior número de grãos encontrados. Finalmente, os depositados sobre vidro apresentam valores intermédios para rugosidades, alturas típicas e número de grãos encontrados. É interessante verificar que no estudo semelhante com os filmes 06TiAl e 07AlTi (obtidos nas mesmas condições de potência e pressão e com espessuras parecidas às dos filmes 04TiAl e 05AlTi, mas sem gradiente de composição em profundidade), também há uma dependência dos parâmetros superficiais em função do substrato (Al, Si e vidro), mas estes influenciam de forma diferente as características da superfície.

Nos filmes 04TiAl e 05AlTi, a alteração do metal que aparece à superfície de Al para Ti mostra que os parâmetros superficiais também apresentam uma dependência do substrato utilizado.

A pressão de trabalho e as potências de deposição de Al e de Ti para o filme 03TiAl sobre vidro foram as mesmas que para o filme 01TiAl sobre vidro, com a diferença de este ter um menor tempo de deposição. Este tempo foi otimizado pelo ajuste das derivadas das rampas de potências dos dois metais de forma que o filme 03TiAl sobre vidro tivesse 100 nm, valor depois confirmado por RBS em 115 nm. A comparação desses dois filmes permite ter uma indicação da influência da espessura nas propriedades desse tipo de filmes, do ponto de vista superficial. Verifica-se que, com a mudança do substrato de vidro para Si, os valores das alturas típicas e das rugosidades aumentam sempre, sendo este aumento muito mais pronunciado no filme mais espesso, 01TiAl. Pode-se também observar que o número de grãos quase duplicou no 03TiAl, filme mais fino, em contraste com a diminuição em cerca de 25% do número de grãos no filme de 01TiAl. Estas variações também são observadas quando se compara o filme 05TiAl sobre vidro (cerca de 800nm) com o 01TiAl para o mesmo substrato.

A comparação entre 01TiAl, 03TiAl e 05TiAl mostra que há um efeito da espessura na estrutura de grão nesses filmes, o que poderá ser indicativo de que a espessura serve como um parâmetro de controlo da estrutura de grão para filmes do sistema (Al,Ti) com a mesma característica de composição em profundidade.

Para efeitos de comparação, os resultados das amostras 11TiAl, 12AlTi, 13TiAl:N e 14AlTi:N são discutidos à parte pois estas foram obtidas a pressões e potências mais elevadas. Por esta razão, a discussão relativamente aos outros filmes não se estendeu a estes, sendo que o seu propósito é identificar a influência do N nos filmes.

Para os filmes 13TiAl:N e 14AlTi:N, que na prática correspondem aos filmes 11TiAl e 12AlTi com N incorporado na sua microestrutura, observam-se características distintas em função do material que aparece à superfície. Quando temos Al à superfície (11TiAl e 13TiAl:N), a introdução do N aumenta todos os valores das alturas típicas e rugosidades e diminui o número de grãos encontrados. Nas amostras com Ti à superfície (12AlTi e 14AlTi:N), observa-se o efeito inverso. Este facto verifica-se tanto para os substratos de vidro como para os de Si. Ainda nos filmes com N, verifica-se que, com a alteração da ordem de deposição do metal de Al para Ti à superfície (13TiAl:N e 14AlTi:N), as alturas típicas e rugosidades diminuem e o número de grãos encontrados aumentam, também para ambos os substratos (Si e vidro). Nos filmes sem N (11TiAl e 12AlTi), observa-se uma dependência do substrato. Com o Si, todos os parâmetros de alturas típicas, rugosidades e número de grãos diminui, mas para o vidro, as alturas típicas tendem a manter-se enquanto que os outros dois parâmetros aumentam.

5. Conclusões

A proposta inicial deste trabalho era o estudo por AFM das superfícies dos alvos catódicos desgastados em descargas magnetrão. Infelizmente, não foi possível a sua execução na prática, pelos motivos já referidos no início desta tese. De qualquer forma, os meses de trabalhos despendidos na tarefa inicial serviram de aprendizagem e definiram novos procedimentos a realizar para cumprir o objectivo inicialmente proposto. A impossibilidade de executar estes procedimentos em tempo útil, levou-nos a executar a tarefa de caracterizar por microscopia de forças atómicas um outro conjunto de amostras que correspondiam a um conjunto de filmes finos obtidos por uma nova técnica e que estão ser investigados.

Após a finalização da medição e obtenção dos parâmetros superficiais pelo AFM destes filmes com gradiente de composição em profundidade de sistemas binários, a conclusão deste trabalho consistiu na correlação das características topográficas com a ordem de deposição dos metais, com a introdução de N nos filmes com gradiente, com o substrato utilizado na obtenção dos filmes e com a espessura dos filmes. Foi um trabalho que abrangeu um grande número de parâmetros e amostras. Algumas das amostras estudadas estão ainda a ser caracterizadas por outras técnicas para se obter as suas espessuras, composições e estruturas e serem correlacionados com os dados obtidos nesta tese. Portanto, mais interpretações e conclusões só serão obtidas depois de a tese ter sido entregue.

O trabalho realizado enquadrou-se nas actividades de investigação em filmes finos produzidos no Cefitec e foi uma das muitas tarefas de um estudo mais completo que constituiu uma contribuição importante na tentativa de responder a algumas questões que vão surgindo nestas actividades.

Bibliografia

- [1] E. Farias. *Estudo do Plasma produzido descarga eléctrica no limiar da transição Tommsend – “glow”*. Tese de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 2006.
- [2] A. Balles. *Nitreção a Plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na protecção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [3] Y. Nunes. *Descargas luminescentes anómalas com cátodos magnetron. Filmes finos com gradiente de composição em profundidade*. Tese de Doutorado. FCT/UNL 2006.
- [4] B. Chapman. *Glow Discharge Processes, sputtering and plasma etching*. John Wiley & Sons, 1980.
- [5] Y. Nunes, A. Wemans, H.P. Marques, C. Marques, Q. Ferreira, O.M.N.D. Teodoro, E. Alves, M.J.P. Maneira. *Dual DC magnetron cathode co-deposition of (Al,Ti) and (Al,Ti,N) thin films with controlled depth composition*. Science Direct, Vacuum 81 (2007) 1503–1506, 2007.
- [6] P. Gordo. *Descargas luminescentes anómalas sobre cátodos magnetron. Espectroscopia Óptica Com Resolução Espacial*. Tese de Doutorado. FCT/UNL, 2005.
- [7] E.C. Lima, C. Guarany, E. Araújo. *Construção de um sistema de pulverização catódica DC de baixo custo para deposição de filmes metálicos*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2006.
- [8] A. G. Rolo, M. Gomes. *Pulverização catódica em magnetron por radiofrequência*. Nanoestruturas semi-condutoras – Fundamentos y Aplicaciones, 2003.
- [9] R. Filho, L. Mattoso. *Estudo de polímeros por Microscopia de Força Atómica*. Comunicado Técnico 53, 2007
- [10] C. Oliveira. *Caracterização por Microscopia de Força Atómica de camadas lipídicas imobilizadas em superfícies*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

- [11] R. Howland, L. Benatar. *A practical guide to scanning probe microscopy*. Park Scientific Instruments, 1993.
- [12] Topometrix Corporation. *SPMLab release 4.0 – Software Reference Manual*. Topometrix, 1996.
- [13] Topometrix Corporation. *TMX 2000 Discover Scanning Probe Microscope, User's Manual*. Topometrix, 1999.
- [14] R. Filho, O. Assis, J. Pessoa. *Relação entre parâmetros de rugosidade obtidos por microscopia de força atômica e por microscopia electrónica de varredura*. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 1998.